

Universidade de Lisboa
Faculdade de Ciências
Departamento de Química e Bioquímica



Extracção líquido-líquido de metais raros e preciosos de soluções
cloretadas por derivados de malonamida e de tiodiglicolamida *N,N'*-
tetrasubstituídos

Gonçalo Ivo Sanches de Carvalho

Dissertação orientada
pela Prof.^a Doutora Ana Paula Paiva

Mestrado em Química
Área de especialização - Química

2015



Fundação para a Ciência e a Tecnologia

MINISTÉRIO DA CIÊNCIA, TECNOLOGIA E ENSINO SUPERIOR

Esta tese de Mestrado insere-se no âmbito de trabalho de investigação desenvolvido através de uma bolsa de investigação da Fundação para a Ciência e a Tecnologia (FCT), atribuída ao projecto com a referência PTDC/QUI-QUI/109970/2009, cujo apoio financeiro muito se agradece.

Índice

Índice	2
Agradecimentos	8
Resumo	9
Abstract.....	10
Notações e Abreviaturas	13
Introdução	14
Extracção líquido-líquido.....	15
Fundamentos da extracção líquido-líquido.....	16
Processo e objectivos de extracção por solventes em hidrometalurgia.....	17
Tipos de extractantes.....	18
Extracção de paládio(II) e platina(IV) em extracção por solventes	20
Derivados de malonamida e tiodiglicolamida	21
Seleção de compostos e progressão experimental	22
Parte Experimental.....	24
Reagentes para a síntese de malonamidas	24
– DMDBMA	24
– DMDHMA	24
– DMDBTDMA.....	25
– DMDHTDMA.....	25
Reagentes para síntese de tiodiglicolamidas	26
– DMDPHTDGA	26
– DMDCHTDGA	26
Reagentes para os ensaios de extracção por solventes	27
Aparelhos e equipamentos	28
Síntese dos derivados de malonamida	30

<i>N,N'</i> -dimetil- <i>N,N'</i> -dibutilmalonamida (DMDBMA)	30
<i>N,N'</i> -dimetil- <i>N,N'</i> -dihexilmalonamida (DMDHMA)	32
<i>N,N'</i> -dimetil- <i>N,N'</i> -dibutiltetradecilmalonamida (DMDBTDMA) e <i>N,N'</i> -dimetil- <i>N,N'</i> -dihexiltetradecilmalonamida (DMDHTDMA).....	32
Síntese das tiodiglicolamidas.....	33
<i>N,N'</i> -dimetil- <i>N,N'</i> -difeniltiodiglicolamida (DMDPHTDGA) e <i>N,N'</i> -dimetil- <i>N,N'</i> -díciclohexiltiodiglicolamida (DMDCHTDGA).....	33
Condições experimentais de extracção e <i>stripping</i>	34
Condições experimentais de UV-Vis	35
Resultados	36
Caracterização de compostos.....	36
- DMDBMA	36
- DMDHMA	37
- DMDBTDMA.....	38
- DMDHTDMA	39
- DMDPHTDGA	39
- DMDCHTDGA	40
Extracção por solventes de platina(IV) e paládio(II) pelos diversos compostos <i>versus</i> concentração de HCl	42
Estudos cinéticos	45
- DMDBMA	45
- DMDCHTDGA	46
Reacções de extracção da Platina(IV)	47
Efeito da concentração de H^+ na extracção de iões Pt(IV).....	47
- DMDCHTDGA	47
- DMDBMA	48
Efeito da concentração de Cl^- na extracção de iões Pt(IV)	48
- DMDBMA	48

Efeito da concentração de extractante na extracção de iões Pt(IV)	52
- DMDBMA	52
- DMDCHTDGA	53
Estudos de UV-Vis de platina(IV) em fases orgânicas	54
- DMDCHTDGA	54
- DMDBMA	56
Ensaio de reutilização dos solventes para recuperação de platina(IV)	58
- DMDBMA	58
- DMDCHTDGA	59
Extracção por solventes de platina(IV) e paládio(II) em diferentes diluentes	60
- Platina(IV)	60
- Paládio(II)	62
Isotérmicas de carregamento	63
- DMDBMA em 1,2-DCE	63
- DMDCHTDGA em 1,2-DCE	65
- DMDCHTDGA em tolueno	66
Estudos de selectividade	69
- Extracção por solventes de misturas de platina(IV), paládio(II) e outros metais para a DMDCHTDGA	69
1. Platina(IV) e paládio(II)	69
2. Platina(IV), paládio(II) e ródio(III)	70
3. Platina(IV), paládio(II), ródio(III) e ferro(III)	71
4. Platina(IV), paládio(II), níquel(II) e zinco(II)	73
5. Platina(IV), paládio(II), ródio(III), níquel(II) e zinco(II)	73
6. Platina(IV), paládio(II) e alumínio(III)	74
7. Platina(IV), paládio(II) e cério(III)	74

- Extracção por solventes de misturas de paládio(II) e outros metais pela DMDCHTDGA	75
1. Paládio(II) e alumínio(III)	76
2. Paládio(II) e ferro(III)	76
3. Paládio(II), alumínio(III) e ferro(III)	77
4. Paládio(II), cério(III), zircónio(IV) e alumínio(III)	77
5. Paládio(II) e cério(III).....	78
6. Paládio(II) e cobre(II)	80
Selectividade da DMDCHTDGA para paládio(II) em soluções complexas ...	82
- DMDCHTDGA em 1,2-DCE na ausência de cobre(II)	83
- DMDCHTDGA em 1,2-DCE na presença de cobre(II)	86
- DMDCHTDGA em tolueno na ausência de cobre(II)	87
- DMDCHTDGA em tolueno na presença de cobre(II)	89
- Optimização da concentração da DMDCHTDGA em tolueno e em 1,2-DCE para a extracção de Pd(II) inserido em mistura complexa	91
- Selectividade da DMDCHTDGA em 1,2-DCE e tolueno para paládio(II), quando em presença de ródio(III) e cobre(II).....	97
Selectividade da DMDCHTDGA em tolueno para paládio(II) numa solução simulada da solução real de lixiviação	99
Selectividade da DMDCHTDGA em tolueno para paládio(II) na solução real de lixiviação	103
Conclusões	108
Bibliografia	114
Anexos.....	119
1. DMDDBMA.....	119
1.1 – FTIR – 1ª síntese em 1,2-DCE (sem coluna de destilação fraccionada) – Via de adição directa de amina ao malonato de dimetilo.	119

1.2 – FTIR – 2ª Síntese em 1,2-DCE (com coluna de destilação fraccionada) – Via de adição directa de amina ao malonato de dimetilo	120
1.3 – FTIR – 3ª Síntese em 1,2-DCE – Via de adição de amina ao cloreto de acilo de ácido malónico.....	121
1.4 – FTIR – 9ª Síntese em DCM – Via de adição de amina ao cloreto de acilo de ácido malónico.....	122
1.5 – TLC - fracções obtidas em coluna húmida da 5ª síntese.....	123
1.6 – FTIR – 3ª, 4ª e 5ª sínteses após destilação a pressão reduzida	124
1.7 – GC – 9ª Síntese em DCM – Via de adição de amina ao cloreto de acilo de ácido malónico.....	125
1.8 – MS – 9ª Síntese em DCM – Via de adição de amina ao cloreto de acilo de ácido malónico.....	126
1.9 – ¹ H-RMN – em CDCl ₃	127
1.10 – ¹³ C-RMN – em CDCl ₃	128
2. DMDHMA	129
2.1 – FTIR 1ª síntese	129
2.2 – GC – 1ª síntese.....	130
2.3 – MS – 1ª síntese.....	131
2.4 – ¹ H-RMN – em CDCl ₃	132
2.5 – ¹³ C-RMN – em CDCl ₃	133
3. DMDBDTMA	134
3.1 – FTIR.....	134
3.2 – ¹ H-RMN – em CDCl ₃	135
3.3 – ¹³ C-RMN – em CDCl ₃	136
3.4 – GC	137
3.5 – Espectro de massa do pico a 24.39 minutos (GC)	138
3.6 – Espectro de massa do pico a 26.42 minutos (GC)	139
4. DMDHTDMA.....	140

4.1 – TLC DMDHTDMA – reveladas em iodo, efectuadas no decorrer da síntese	140
4.2 – FTIR.....	141
4.3 – ^1H -RMN – em CDCl_3	142
4.4 – ^{13}C -RMN – em CDCl_3	143
5. DMDPHTDGA.....	144
5.1 – FTIR – 1ª síntese	144
5.2 – ^1H -RMN – em CDCl_3	145
5.3 – ^{13}C -RMN – em CDCl_3	146
5.4 – ^1H -RMN de referência – em CDCl_3	147
5.5 – ^{13}C -RMN de referência – em CDCl_3	148
6. DMDCHTDGA	149
6.1 – FTIR.....	149
6.2 – Espectro de ^1H -RMN – síntese em 1,2-DCE – em CDCl_3	150
6.3 – Tabela de sinais de ^1H -RMN – síntese em 1,2-DCE – em CDCl_3	151
6.4 – Espectro de ^1H -RMN – 2ª síntese em DCM – em CDCl_3	152
6.5 – Tabela de sinais de ^1H -RMN – 2ª síntese em DCM – em CDCl_3	153
6.6 – ^{13}C -RMN – síntese em 1,2-DCE – em CDCl_3	154
6.7 – ^1H -RMN de referência – síntese em 1,2-DCE – em CDCl_3	155
6.8 – ^{13}C -RMN de referência – síntese em 1,2-DCE – em CDCl_3	156

Agradecimentos

Em primeiro lugar gostaria de agradecer à Doutora Ana Paula Paiva pelo seu apoio e disponibilidade sempre presente e pela oportunidade que me ofereceu para participar neste mestrado e no projecto associado. Gostaria também de agradecer ao Doutor Carlos Nogueira também pela oportunidade de participar no projecto associado ao meu mestrado e pela sua ajuda e paciência comigo nas muitas vezes que precisámos de usar o espectrofotómetro de absorção atómica do LNEG. Agradeço também à Doutora Ana Maria Rosa da Costa da Universidade do Algarve por ter efectuado um ensaio de LC-MS.

Gostaria de agradecer ao doutorando Osvaldo Ortet pela sua ajuda pelo seu ouvido e pelos seus conselhos na resolução dos trabalhos. Gostaria também de agradecer aos muitos estudantes da IAESTE que por aqui passaram e participaram no projecto, à Ana Lenna-Schneider, à Tongpradit Chantakarn, ao Tomasz Sieranski e à Zeynabou Seck Ndao.

Também gostaria de oferecer os meus agradecimentos à minha família: à minha mãe, à minha irmã e ao meu pai.

Finalmente agradeço à FCT pela bolsa de investigação atribuída ao projecto com a referência PTDC/QUI-QUI/109970/2009, de que eu usufruí.

Resumo

Os metais do grupo da platina (PGM's) são hoje em dia um recurso que ainda é principalmente obtido por exploração mineira. Estes metais são um componente crítico na catálise de muitos processos químicos, na produção de componentes electrónicos, ligas de alta resistência e drogas anticancerígenas.

Até há relativamente pouco tempo cerca de 75 % da entrada de PGM's na Europa destinava-se à produção de catalisadores para tubos de escape automóvel, sendo determinantes na conversão de hidrocarbonetos nocivos, resultantes da combustão nos motores, em dióxido de carbono, água e azoto. Apesar da escassez destes metais na crosta terrestre, estes ainda não são reciclados em grande extensão, em parte devido à necessidade de processos cada vez mais específicos para a sua separação das matrizes em que se encontram.

Neste contexto, a hidrometalurgia apresenta-se como uma alternativa rápida e barata relativamente a outras técnicas pirometalúrgicas ou electroquímicas para a recuperação de metais. A hidrometalurgia pode incluir a técnica de extracção por solventes (ou extracção líquido-líquido), na qual um soluto migra de uma fase aquosa – o lixiviado do catalisador – para uma fase orgânica a carregar (passo de extracção), e da fase orgânica carregada para uma nova fase aquosa limpa (passo de *stripping*). O soluto (espécie metálica) move-se de uma fase para outra por afinidade para com as fases com as quais é posto em contacto.

Com o objectivo de obter um composto eventualmente aplicável na recuperação de Pd(II) e Pt(IV) de lixiviados cloretados por extracção por solventes sintetizaram-se seis compostos e avaliaram-se as suas propriedades de extracção e *stripping* para os dois PGM's: quatro malonamidas: *N,N'*-dimetil-*N,N'*-dibutylmalonamida (DMDBMA), *N,N'*-dimetil-*N,N'*-dihexylmalonamida (DMDHMA), *N,N'*-dimetil-*N,N'*-dibutyltetradecylmalonamida (DMDBTDMA) e *N,N'*-dimetil-*N,N'*-dihexyltetradecylmalonamida (DMDHTDMA), e duas tioglicolamidas: *N,N'*-dimetil-*N,N'*-difenyliodiglicolamida (DMDPHTDGA) e *N,N'*-dimetil-*N,N'*-dicrolohexyliodiglicolamida (DMDCHTDGA).

Seguidamente os compostos foram submetidos a um processo de selecção com base nas suas propriedades extractivas e no conteúdo metálico das

soluções de lixiviação de um catalisador automóvel especificamente investigado, cujo estudo esteve a cargo do Doutor Carlos Nogueira do LNEG. Seleccionaram-se os dois compostos mais promissores, tendo-se investigado as respectivas cinéticas de extracção, a reutilizabilidade quando sujeitos a vários ciclos de extracção e *stripping*, as isotérmicas de carregamento, a selectividade para os PGM's quando em presença de soluções complexas de metais, e na solução real de lixiviação do catalisador. Estudaram-se igualmente os efeitos da concentração de extractante, de H^+ e de Cl^- nos sistemas extractivos, de modo a se compreenderem as reacções de extracção de Pt(IV).

Foi possível obter extracções superiores a 90 % de Pt(IV) de fases aquosas iniciais a partir de 5 mol.L^{-1} de HCl, usando um contacto com DMDDBMA dissolvida em 1,2-dicloroetano (1,2-DCE). A mesma é capaz de libertar 99 % de Pt(IV) para uma fase aquosa contendo 1 mol.L^{-1} de tiosulfato de sódio, no passo posterior de *stripping*. Verificou-se uma estequiometria extractante-Pt(IV) de 1:1, e as isotérmicas também apontam para que seja possível atingir valores superiores a 1685 mg.L^{-1} de Pt(IV) ($\sim 8.6 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$) na fase orgânica de DMDDBMA com uma concentração de 0.05 mol.L^{-1} .

A DMDCHTDGA a 0.02 mol.L^{-1} em tolueno e em 1,2-DCE extrai 99 % de Pd(II) a baixa e alta acidez – de 1 a 8 mol.L^{-1} de HCl – mesmo na presença de outros metais, com a excepção do Ca(II), se este se encontrar a concentrações na ordem dos 800 mg.L^{-1} . Verificou-se também *stripping* de Pd(II) superior a 90 % em quase todas as condições usando soluções acídicas com tioureia.

A 0.05 mol.L^{-1} em 1,2-DCE, a DMDCHTDGA extrai a partir de 84 e até 99 % de Pt(IV) de fase aquosas com concentrações de 5 a 8 mol.L^{-1} de HCl, e pode libertar 99 % da Pt(IV) presente na fase orgânica usando água ou HCl 1 mol.L^{-1} como agente de *stripping*. Foi verificada uma razão estequiométrica de 1:1 entre DMDCHTDGA e iões Pt(IV).

Foi possível obter 99 % de extracção de Pd(II) da solução real de lixiviação, para uma fase orgânica de DMDCHTDGA em tolueno, e obteve-se 99 % de *stripping* para uma fase aquosa de tioureia 2 mol.L^{-1} em 2 mol.L^{-1} HCl, com Ca(II) como único contaminante na solução aquosa final.

Palavras chave: Extracção por solventes; Paládio; Platina; Malonamida *N,N*-tetrasubstituída; derivado de tiodiglicolamida.

Abstract

The platinum group metals (PGM's) today are a resource that is still mainly obtained through mining. These metals are a critical component in the catalysis of many chemical processes, in the production of electronic components, high-strength alloys and anticancer drugs.

Until recently about 75% of the PGM's that entered Europe was destined to the production of catalytic converters for automobile exhaust pipes, that are decisive in the conversion of harmful hydrocarbons, resulting from combustion in engines, into carbon dioxide, water and nitrogen. Despite the scarcity of these metals in the Earth's crust, they are not still recycled in great extent, due in part to the need for increasingly more specific processes for the separation of these metals from the matrices where they are found.

In this context, hydrometallurgy presents itself as a quick and cheap alternative to other pyrometallurgical or electrochemical techniques for metal recovery. Hydrometallurgy may include solvent extraction (or liquid-liquid extraction) as a technique in which a solute migrates from an aqueous phase – the leach liquor from the catalyst matrix - to an organic phase to be loaded (extraction step), and from the loaded organic phase to a new clean aqueous phase (stripping step). The solute (metallic species) moves from one phase to the other by affinity to the phases in which it is brought into contact.

With the objective of attaining a compound eventually applicable to the recovery of Pd(II) and Pt(IV) of chlorinated leachates by solvent extraction six compounds were synthesized and their extraction and stripping properties were evaluated for the two PGM's: four malonamides: *N,N'*-dimethyl-*N,N'*-dibutylmalonamide (DMDBMA), *N,N'*-dimethyl-*N,N'*-dihexylmalonamide (DMDHMA), *N,N'*-dimethyl-*N,N'*-dibutyltetradecylmalonamide (DMDBTDMA) and *N,N'*-dimethyl-*N,N'*-dihexyltetradecylmalonamide (DMDHTDMA), and two thiodiglycolamides: *N,N'*-dimethyl-*N,N'*-diphenylthiodiglycolamide (DMDPHTDGA) and *N,N'*-dimethyl-*N,N'*-dicyclohexylthiodiglycolamide (DMDCHTDGA).

Then the compounds were subjected to a selection process based on their extracting properties and the metal content of the leaching solutions of an

automobile catalyst specifically investigated, whose study was in charge of DR. Carlos Nogueira from LNEG. The two most promising compounds were selected, and their respective kinetics of extraction, the reusability when subjected to several cycles of extraction and stripping, the loading isotherms, the selectivity for PGM's when in the presence of complex metal solutions and the real leach liquor were investigated.

Studies were also made regarding the effect of the extractant concentration, H^+ concentration, and Cl^- concentration in order to understand the extraction reactions of Pt(IV).

It was possible to obtain extractions above 90% of Pt(IV) from initial aqueous phases starting from 5 mol L^{-1} HCl, using a contact with dissolved DMDBMA in 1,2-dicloroetano. The same is able to realease 99% of Pt(IV) to an aqueous phase having 1 mol.L^{-1} of sodium thiosulfate, in the later stripping step. A stoichiometry of extractant-Pt(IV) of 1:1 was observed, and the isotherms also pointed that it is possible to attain over 1685 mg.L^{-1} ($\sim 8.6 \times 10^3 \text{ mol.L}^{-1}$) of Pt(IV) in the organic phase of DMDBMA with a concentration of 0.05 mol.L^{-1} .

DMDCHTDGA at 0.02 mol.L^{-1} in toluene and in 1,2-DCE extracts 99 % of Pd(II) at low and high acidity – de 1 a 8 mol.L^{-1} de HCl – even in the presence of other metals, with the exception of Ca(II), if found in concentrations in the range of 800 mg.L^{-1} . Over 90 % of Pd(II) stripping was observed in almost all conditions using acidic solutions of thiourea.

At 0.05 mol.L^{-1} in 1,2-DCE, DMDCHTDGA extracts from 84 and up to 99% of Pt(IV) from aqueous phases with concentrations of 5 to 8 mol.L^{-1} of HCl and can realease 99 % of Pt(IV) present in the organic phase using water or HCl 1 mol.L^{-1} as a stripping agent. A stoichiometric ratio of 1:1 between DMDCHTDGA and Pt(IV) ions was verified.

It was possible to obtain 99 % extraction of Pd(II) from the real leaching solution, to an organic phase of DMDCHTDGA in toluene, and 99 % of stripping was obtained to an aqueous phase of tiourea 2 mol.L^{-1} in 2 mol.L^{-1} HCl, with Ca(II) as the single contaminant in the final aqueous phase.

Keywords: Solvent extraction; Palladium; Platinum; *N,N*-tetrasubstituted malonamide; thiodiglycolamide derivative.

Notações e Abreviaturas

1,2-DCE: 1,2-dicloroetano

DCM: Diclorometano

DMDBMA: *N,N'*-dimetil-*N,N'*-dibutilmalonamida

DMDBTDMA: *N,N'*-dimetil-*N,N'*-dibutiltetradecilmalonamida

DMDCHTDGA: *N,N'*-dimetil-*N,N'*-díciclohexiltiodiglicolamida

DMDHMA: *N,N'*-dimetil-*N,N'*-dihexilmalonamida

DMDHTDMA: *N,N'*-dimetil-*N,N'*-dihexiltetradecilmalonamida

DMDPHTDGA: *N,N'*-dimetil-*N,N'*-difeniltiodiglicolamida

EAA: Espectroscopia de absorção atômica

FCT: Fundação para a Ciência e a Tecnologia

FCUL: Faculdade de Ciências da Universidade de Lisboa

FTIR: Espectroscopia de infravermelhos com transformada de Fourier

GC-MS: Cromatografia gasosa acoplada a espectrometria de massa

ICP: Espectroscopia de emissão atômica por plasma induzido (ICP-AES)

INETI: Instituto Nacional de Engenharia e Tecnologia Industrial

IST: Instituto Superior Técnico

LC-MS: Cromatografia líquida acoplada a espectrometria de massa

LNEG: Laboratório Nacional de Energia e Geologia

NOVA: Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade Nova de Lisboa

RMN: Espectroscopia de ressonância magnética nuclear

rpm: Rotações por minuto.

TLC: Cromatografia em camada fina

TRB-5MS: Coluna capilar de (95%) dimetil-(5%)-difetil-polisiloxano

UV-Vis: Espectroscopia de radiação ultravioleta-visível

Introdução

Os metais raros e preciosos são, nos dias de hoje, uma peça fundamental da nossa tecnologia, mas apesar da sua aparente raridade estamos rodeados por eles. Muitos produtos do quotidiano ^[1-4] desde telemóveis a catalisadores automóveis, ligas de alta-resistência, computadores e até drogas anticancerígenas têm estes metais como componentes chave.

A ocorrência dos vários PGM's na crosta terrestre ronda a ordem dos $\mu\text{g.kg}^{-1}$, em particular, 1 a 10 $\mu\text{g.kg}^{-1}$ de platina e 0.1-3 $\mu\text{g.kg}^{-1}$ para paládio ^[4]. Estas concentrações são normalmente muito inferiores às concentrações encontradas em vários produtos industriais, como em *motherboards* (80 mg.kg^{-1}), telemóveis (130 mg.kg^{-1}) ou catalisadores automóveis (até 2 g. kg^{-1}) – de paládio ^[2].

O consumo europeu de metais do grupo da platina (PGM's) encontra-se em expansão, em grande parte devido ao sector automóvel, que é o destino de 75 % das importações de PGM's na Europa. Esta quota de PGM's é usada principalmente na construção de catalisadores de tubos de escape automóvel, dos quais se destacam a platina, o paládio e o ródio.

No entanto, em 2005, a reciclagem destes metais foi de 7 %, com uma projecção de 26 % em 2020 ^[1]. Por outro lado, a acumulação destes resíduos no meio ambiente constitui um risco para o próprio meio ambiente e para a saúde pública ^[4,5].

Dado o crescimento da procura por PGM's, em particular por parte do sector automóvel na Europa, a possibilidade de se obterem estes metais a partir de fontes secundárias – por reciclagem – torna-se muito atractiva ^[1], pois permite um maior grau de independência de fontes primárias, minimizando o impacto ambiental da exploração mineira, como também o custo associado à sua obtenção ^[2,6]. A importância e escassez destes metais faz com que a exploração desta fonte secundária de PGM's seja imperativa, pelo que este trabalho foca-se na recuperação de PGM's de fontes secundárias.

Dado que os PGM's em produtos industriais se encontram normalmente inseridos em matrizes com conteúdo metálico muito variado e em concentrações inferiores aos restantes elementos da matriz ^[3,4,6], torna-se necessário o desenvolvimento de tecnologias de extracção selectiva de PGM's para cada caso particular.

Este trabalho de investigação, desenvolvido no âmbito de uma bolsa de investigação da FCT atribuída ao projecto com a referência PTDC/QUI-QUI/109970/2009, teve portanto como objectivo o estudo de compostos com eventual aplicação industrial para a extracção selectiva de Pt(IV) e Pd(II) de matrizes cloretadas complexas, provenientes de lixiviados de catalisadores automóveis.

Extracção líquido-líquido

A extracção líquido-líquido é uma técnica de separação, também conhecida por extracção por solventes, que envolve a distribuição de um ou mais solutos entre duas fases líquidas imiscíveis – por exemplo, uma fase orgânica e uma fase aquosa – em contacto uma com a outra. A separação ocorre eventualmente à medida que o soluto, ou solutos, inicialmente em uma das fases, se distribuam pelas duas fases. Esta técnica já era conhecida desde o século XIX, embora apenas se tenha desenvolvido industrialmente a partir da década de 1940, pela aplicação na produção de urânio para o projecto Manhattan ^[7]. O urânio natural contém apenas 0,72 % do isótopo 235, necessário para a fissão nuclear, portanto, a investigação sobre extractantes eficientes tornou-se uma prioridade. Tendo-se verificado a extracção por solventes um método viável e eficiente para separação e purificação de produtos químicos, o seu uso expandiu-se para a restante indústria química e metalúrgica, verificando-se nos dias de hoje um grande desenvolvimento na pesquisa da extracção de metais a partir de recursos secundários por reciclagem.

Fundamentos da extracção líquido-líquido

Como foi escrito anteriormente, a técnica de extracção por solventes assenta na distribuição de um ou mais solutos entre duas fases líquidas imiscíveis. A distribuição de um soluto A entre duas fases imiscíveis em equilíbrio, (1),



é dada pela constante K_D – o coeficiente de distribuição – que se define como a razão entre as actividades do soluto A em cada fase a uma dada temperatura e pressão, (2),

$$K_D = \frac{a_{A,org}}{a_{A,aq}} \quad (2)$$

onde $a_{A,org}$ e $a_{A,aq}$ são as actividades do soluto A na fase orgânica e na fase aquosa, respectivamente.

O valor do coeficiente de distribuição indicará portanto o grau de afinidade do soluto para cada uma das fases. Valores superiores a um indicam afinidade para a fase orgânica, e valores inferiores a um revelam afinidade para a solução aquosa.

Os coeficientes de actividade podem ser considerados unitários para soluções relativamente diluídas, sendo possível reescrever a equação (2) como em (3),

$$K_D = \frac{[A]_{org}}{[A]_{aq}} \quad (3)$$

onde $[A]_{org}$ e $[A]_{aq}$ são as concentrações do soluto A nas fase orgânica e aquosa, respectivamente.

Considere-se um soluto metálico M, que poderá existir em cada uma das fases imiscíveis – orgânica e aquosa, por exemplo – sob várias formas complexadas. Neste caso a distribuição do soluto M será dada pelo coeficiente de distribuição, D,

$$D = \frac{[\text{Conc. de todas as espécies contendo } M \text{ na fase orgânica}]}{[\text{Conc. de todas as espécies contendo } M \text{ na fase aquosa}]} = \frac{[M]_{t,org}}{[M]_{t,aq}} \quad (4)$$

sendo M_t referente à soma das concentrações de todas as espécies de M numa dada fase, orgânica ou aquosa (índice t para total).

Processo e objectivos de extracção por solventes em hidrometalurgia

O processo de extracção por solventes em hidrometalurgia começa por uma etapa de extracção, seguida por uma nova etapa de reextracção.

Na primeira etapa uma fase aquosa – por exemplo, uma solução de HCl com um sal do metal a extrair – é posta em contacto com uma fase orgânica, contendo um solvente orgânico que inclui um agente extractante. Durante esta etapa ocorre transferência do soluto para a fase orgânica, a qual fica “carregada”. A fase aquosa entretanto “esgotada” é separada da fase orgânica através de um processo de decantação. Esta primeira etapa poderá ser repetida com novas fases orgânicas, posteriormente, para remover eventuais restos de soluto ainda presentes na fase aquosa esgotada.

Seguidamente procede-se ao processo inverso de extracção, que corresponde à etapa de reextracção ou *stripping*. A fase orgânica carregada é posta em contacto com uma fase aquosa nova, ocorrendo transferência do soluto para a fase aquosa. A fase orgânica agora esgotada pode ser reutilizada para novas extracções. Este último passo permite assim poupar recursos económicos, já que a fase orgânica é continuamente regenerada e reutilizada, o que é ambientalmente favorável [7].

Qualquer agente extractante usado neste processo deverá ser reutilizável ao longo de vários ciclos de extracção e *stripping*, preferencialmente com o mínimo possível de passos de *scrubbing*, ou seja, passos em que a fase orgânica é limpa de contaminantes com outros reagentes, ou regenerada para novos usos por contacto com outros reagentes. Qualquer produto mais reutilizável traduz-se em ganhos económicos.

Tendo em conta que a solução aquosa final obtida após o passo de *stripping* deverá ter a maior concentração possível do metal que se pretende extrair – de modo a que o processo de separação seja eficiente e economicamente rentável – é importante determinar o nível de saturação (em solutos metálicos) quer da fase orgânica a carregar quer da solução de *stripping*, isto é, a solução que remove o soluto metálico da fase orgânica. Para tal são feitas isotérmicas. Isotérmicas de extracção, por exemplo, são curvas de vários pontos onde é variada a concentração de espécies metálicas na fase orgânica carregada *versus* a concentração de espécies metálicas na fase aquosa após descarregamento para a fase orgânica em equilíbrio. Verifica-se que a saturação é atingida quando a concentração da espécie metálica na fase orgânica a carregar se mantém igual, independentemente da concentração das fases aquosas iniciais após extracção.

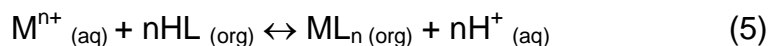
Sendo a extracção por solventes um processo de separação, o agente extractante deverá ser o mais selectivo possível para a espécie a extrair. No caso de extracção por solventes no contexto da hidrometalurgia isto implica que seja somente extraído um metal da fase aquosa inicial para a fase orgânica com o extractante. No caso de haver extracção de vários metais, se for possível removê-los em diferentes passos de *stripping* para diferentes fases aquosas limpas, a sua separação também ficará garantida.

Tipos de extractantes

Existem seis classes de extractantes que podem ser classificados de acordo com o mecanismo envolvido na extracção da espécie metálica pretendida.

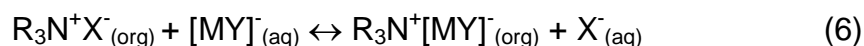
- Extractantes inertes: o mecanismo de extracção assenta sobre interacções fracas como as interacções de van der Waals, sendo um exemplo a extracção de espécies metálicas neutras apolares, em solventes polares, para um solvente apolar ^[8]. Não há reacções químicas envolvidas, só uma distribuição física do soluto metálico nas duas fases.

- Extracção por permuta catiónica: a extracção é feita pela permuta de um protão do extractante, o qual é substituído pelo catião metálico, M^{n+} , formando-se um complexo metálico, ML_n , equação (5). Exemplo: o D2EHPA – ácido bis(2-etilhexil)fosfórico.

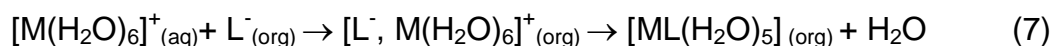


- Extracção por quelação: este mecanismo também funciona por permuta catiónica; no entanto, estes extractantes são polidentados, estabelecendo vários pontos de ligação com o catião metálico. O mecanismo de quelação ocorre normalmente quando a espécie a extrair se encontra fortemente hidratada. O catião metálico tende para um estado de menor energia, sendo preferidas as ligações químicas produzidas com o extractante ^[7,8] em detrimento da esfera de hidratação. Exemplos: derivados do 8-quinolinol, algumas β -dicetonas (como a acetilacetona), ditizona.

- Extracção por permuta aniónica: a extracção é feita pela permuta de um anião X^- , associado ao extractante protonado, por um anião metálico $[MY]^-$ ^[7]. No caso de um sal de amónio quaternário, não é necessário protonar o extractante, pois o mesmo já contém um anião na sua constituição. Exemplo: aminas terciárias.

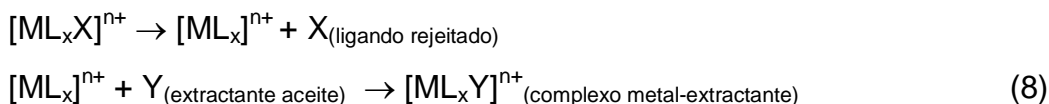


- Extracção por solvatação: este mecanismo funciona, como o nome indica, pela solvatação preferencial ou cineticamente mais rápida de moléculas inorgânicas neutras ou complexos com um solvente orgânico, em detrimento do outro solvente (água) ^[7,8]. Por exemplo, para um catião hexacoordenado, o mecanismo pode ser escrito do seguinte modo:

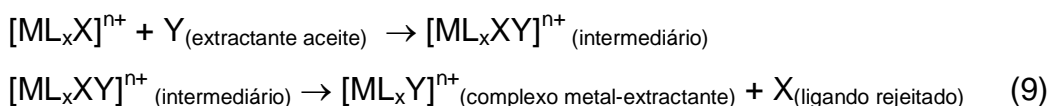


- Substituição de ligandos: funciona pela substituição dissociativa ou associativa de um ligando do interior da esfera de coordenação do ião metálico pelo extractante. Exemplo: sulfuretos orgânicos.

Substituição dissociativa:



Substituição associativa:



Extracção de paládio(II) e platina(IV) em extracção por solventes

A extracção industrial de Pd(II) é feita normalmente por sulfuretos (di-*n*-octil-sulfureto ^[7]) ou por hidroxioximas (R¹C(OH)=N-OH) ^[7]. Mais recentemente também foi proposto o uso de líquidos iónicos na extracção de Pd(II) ^[9]. Há trabalhos que propõem o uso de aminas terciárias como a *Alamine* 336 e derivados do 8-quinolinol ^[7] para a extracção de Pd(II).

A extracção de Pt(IV) é feita por tri-*n*-butilfosfato (TBP) e/ou aminas ^[7,10,11], sendo as aminas terciárias normalmente as mais rápidas a atingir o equilíbrio (poucos minutos). A extracção também pode ser feita por meio de *N*-alquilamidas ^[7], e derivados do 8-quinolinol ^[7].

As amidas como extractantes foram muito estudadas pelo seu potencial uso na extracção de urânio em meio nítrico, e de outros actínídeos e lantanídeos ^[12-16], pelo que o uso de amidas em extracção por solventes não é um campo novo.

Durante bastante tempo a separação de Pd(II) da Pt(IV) foi feita principalmente com aminas ^[10-14,17], com a excepção das *N*-alquilamidas ^[7] propostas para a extracção de Pt(IV). Até há algum tempo atrás existia pouca pesquisa dedicada à extracção de PGM's por parte de amidas, pelo que recentemente estes compostos têm suscitado bastante interesse pela

possibilidade de extrair PGM's ^[15,18-21] e outros metais (como Fe(III) ^[22-24] e Au(III) ^[22]) com estes compostos.

Derivados de malonamida e tioglicolamida

As malonamidas são essencialmente 1,3-diamidas, com a estrutura base representada na figura 1.

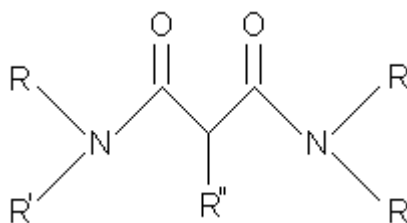


Figura 1: Estrutura básica das malonamidas.

Os grupos R, R' e R'' são os substituintes. R e R' podem ser grupos alquilo, cicloalquilo, ou grupos aromáticos. Os grupos R'' podem ser átomos de hidrogénio, cadeias alquilo ou oxialquilo.

Como já escrito anteriormente as malonamidas têm sido muito estudadas, particularmente para aplicações na indústria nuclear ^[25]. Estes compostos têm sido extensivamente investigados para a extracção de actínídeos, para purificação de combustíveis nucleares e lavagem de águas residuais, pois apresentam alta eficiência, selectividade e cinética rápida ^[13]. São também resistentes à radiólise e hidrólise ^[14]. Por apenas apresentarem carbono, oxigénio, azoto e hidrogénio, são facilmente incineráveis, constituindo alternativas ecológicas ao uso de compostos com fósforo como o tributílfosfato (TBP) ^[13,14].

A capacidade de extracção das malonamidas é fortemente influenciada pelos grupos substituintes dos átomos de azoto e do carbono central ^[23,24]. Estes substituintes devem permitir a solubilidade quer do extractante quer dos aductos metal-extractante na fase orgânica e favorecer a sua formação. Grupos R' e R'' com dimensão grande (hidrofóbicos) facilitam a solubilidade do extractante e aducto metal-extractante na fase orgânica, ao passo que grupos

R pequenos reduzem o impedimento estereoquímico em torno da molécula, facilitando a ligação dos iões metálicos ao extractante [24].

As tioglicolamidas são diamidas, tal como as malonamidas, mas derivadas por sua vez do ácido 2,2'-tiodiacético. A sua estrutura geral está apresentada na figura 2.

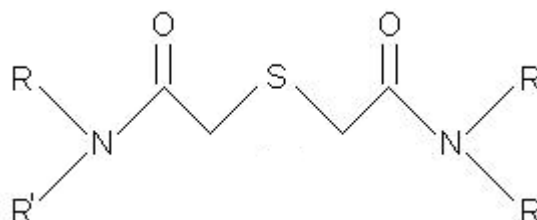


Figura 2: Estrutura básica de uma tioglicolamida.

Do mesmo modo que para as malonamidas, os grupos R, R' são os substituintes. R e R' podem ser grupos alquilo, cicloalquilo, ou grupos aromáticos.

A afinidade entre ligandos com átomos de enxofre, os quais são bases macias, com ácidos macios tais como Ag(I), Pd(II) e Pt(IV), por exemplo, motivou um interesse continuado da indústria no desenvolvimento de extractantes contendo átomos de enxofre. [7,18,21,23,26].

Seleccção de compostos e progressão experimental

A execução deste estudo esteve sempre orientada à identificação de propriedades e selecção de um ou mais compostos orgânicos capazes de extrair e libertar Pt(IV) e Pd(II) com possível aplicação na indústria. Assim sendo, os trabalhos foram encaminhados de modo a identificar primeiro as qualidades desejadas nos vários compostos sintetizados, e só depois aprofundar os conhecimentos sobre os compostos seleccionados.

Inicialmente procedeu-se ao estudo das extracções de Pt(IV) e Pd(II) e da influência da concentração de HCl nas fases aquosas, para se identificar de entre os compostos sintetizados os melhores perfis de extracção e *stripping* de Pt(IV) e Pd(II).

Com os dois melhores compostos seleccionados procedeu-se aos estudos de cinética, de reutilização dos compostos e das respectivas isotérmicas de equilíbrio de extracção.

Inicialmente utilizou-se o 1,2-DCE como diluente dos extractantes, de modo a facilitar comparações de resultados com os de investigação realizada anteriormente. No entanto, o 1,2-DCE é, juntamente com todos os outros diluentes halogenados, evitado na indústria, devido à sua toxicidade e perigo para o ambiente [27, 28], pelo que se estudou a possibilidade de usar os compostos seleccionados – DMDBMA e DMDCHTDGA – em solventes industriais não halogenados.

Os estudos dos efeitos da concentração hidrogeniónica e de cloretos (na fase aquosa) e das concentrações de extractante (na fase orgânica) nos coeficientes de distribuição da Pt(IV) permitiram a percepção das reacções de extracção envolvidas. Finalmente, avaliou-se a selectividade dos melhores sistemas para a recuperação de Pd(II) e Pt(IV) em presença de múltiplas e variadas espécies metálicas.

Parte Experimental

Reagentes para a síntese de malonamidas

– DMDBMA

Por adição de amina secundária a malonato de dimetilo:

- Malonato de dimetilo, *Aldrich* 98 %
- *N*-butilmetilamina, *Aldrich* 96 %

Por adição de amina secundária a cloreto de acilo do ácido malónico:

- Ácido malónico, *Sigma-Aldrich* 99 %
- Cloreto de tionilo, *Fluka* ≥ 99.0 %
- Diclorometano, *ABSOLVE* 99 %
- *N*-butilmetilamina, *Aldrich* 96 %
- Trietilamina, *Sigma-Aldrich* ≥ 99 %

Reagentes auxiliares

- Água desionizada
- Sílica gel 40, *Fluka Analytical* da *Sigma-Aldrich*
- Sulfato de sódio anidro, *Sigma-Aldrich* ≥ 99 %

– DMDHMA

- Malonato de dimetilo, *Aldrich*, 98 %
- *N*-hexilmetilamina, *Fluka* ≥ 97 %

Reagentes auxiliares

- Água desionizada
- Sulfato de sódio anidro, *Sigma-Aldrich* $\geq 99\%$

– DMDBDTMA

- 1-Bromotetradecano, *Aldrich* 97 %
- Hidreto de sódio, *Riedel-de Haën* 60 % em suspensão de óleo
- *N,N'*-dimetil-*N,N'*-dibutilmalonamida $> 90\%$
- Tolueno, *BDH AnaLaR Chemicals Ltd, Poole England*, 99.5 %

Reagentes auxiliares

- Azoto

– DMDHTDMA

- 1-Bromotetradecano, *Aldrich* 97 %
- Hidreto de sódio, *Riedel-de Haën* 60 % em suspensão de óleo
- *N,N'*-dimetil-*N,N'*-dihexilmalonamida $> 90\%$
- Tolueno, *BDH AnaLaR Chemicals Ltd, Poole England*, 99.5 %

Reagentes auxiliares

- Azoto

Reagentes para síntese de tiodiglicolamidas

– DMDPHTDGA

- Cloreto de tionilo, *Fluka* ≥ 99.0 %
- *N*-metilanilina, *Merck-Schuchardt* > 98 %
- Trietilamina, *Sigma-Aldrich* ≥ 99 %
- 1,2-dicloroetano, *Sigma-Aldrich* ≥ 99 %
- Ácido 2,2'-tiodiacético, *Fluka* ≥ 97 %

Reagentes auxiliares

- Acetato de etilo, *Panreac* 99.5 %
- Ácido clorídrico, *ABSOLVE* 34 - 37 %
- Água desionizada
- Éter de petróleo, *Fluka*, ponto de ebulição 60 - 80 °C
- Hidrogenocarbonato de sódio, *Panreac* 99.5 %
- Sulfato de sódio anidro, *Sigma-Aldrich* ≥ 99 %

– DMDCHTDGA

- Cloreto de tionilo, *Fluka* ≥ 99.0 %
- *N*-metilciclohexilamina, *Fluka*, ≥ 98 %
- Trietilamina, *Sigma-Aldrich* ≥ 99 %
- 1,2-dicloroetano, *Sigma-Aldrich* ≥ 99 %
- Ácido 2,2'-tiodiacético, *Fluka* ≥ 97 %

Reagentes auxiliares

- Acetato de etilo, *Panreac* 99.5 %
- Ácido clorídrico *ABSOLVE* 34 - 37 %

- Água desionizada
- Éter de petróleo, *Fluka*, ponto de ebulição 60 - 80 °C
- Hidrogenocarbonato de sódio, *Panreac* 99.5 %
- Sulfato de sódio anidro, *Sigma-Aldrich* ≥ 99 %

Reagentes para os ensaios de extracção por solventes

- 1,2-DCE, *Acros Organics*, > 99.8 %
- Água desionizada
- Cloreto de alumínio(III), *Merck* 801081, > 98 %.
- Cloreto de cálcio(II) x hidratado, *Riedel-de Haën*, 98 %.
- Cloreto de cério(III) heptahidratado, *Fluka Chemika*, > 98.5 %.
- Cloreto de cobre(II) anidro, *Aldrich Chemical Company*, Inc; 97 %.
- Cloreto de ferro(III) hexahidratado, *Riedel-de Haën*, 99 %.
- Cloreto de lantânio(III) heptahidratado, *AnalaR*, *BDH Limited Poole England*, 99 %.
- Cloreto de lítio, *Merck*, 98%
- Cloreto de níquel(II) hexahidratado, *Riedel-de Haën*, 97 %.
- Cloreto de zinco(II) anidro, *Merck*, 99 %.
- Escaid 100[®], *Exxon Mobile*, ponto de ebulição 195-245 °C, 18-24 % de conteúdo aromático
- Escaid 110[®], *Exxon Mobile*, ponto de ebulição 209-228 °C, 1% de conteúdo aromático
- HCl, *Riedel-de Haën*, purriss. p.a., 37%
- Nitrato de crómio(III), *Fluka*, 1000 mg.L⁻¹ em 0.5 mol.L⁻¹ de ácido nítrico
- *p*-xileno, *Fluka*, purum ≥ 98 %
- Queroseno, *Fluka*, purum, ponto de ebulição 175-325 °C.
- Shellsol D70[®], *Shell Chemicals*, ponto de ebulição 198-242 °C, conteúdo aromático baixo

- Solução padrão de absorção atômica de cério(III), *Fluka*, 1001 mg.L⁻¹ em 5 % HNO₃
- Solução padrão de absorção atômica de paládio(II), 997 mg.L⁻¹ em 5 % HCl (p/p), *Fluka Analytical*.
- Solução padrão de absorção atômica de platina(IV), 1001 mg.L⁻¹ em 5 % HCl (p/p), *Fluka Analytical*.
- Solução padrão de absorção atômica de ródio(III) 1001 mg.L⁻¹ ± 6 mg.L⁻¹ em 5 % HCl (p/p), *Fluka Analytical*.
- Solução padrão de absorção atômica de zircónio(IV) ZrCl₂O, 1000 mg.L⁻¹ em 0.5 mol.L⁻¹ HCl, *SpectrosoL, BDH Limited Poole England*.
- Solvesso 150[®], *Exxon Mobile*, ponto de ebulição 180-205 °C, > 99 % de conteúdo aromático
- Tolueno, *Sigma-Aldrich*, 99.3 %
- Varsol80[®], *Exxon Mobile*, ponto de ebulição 206-238 °C, conteúdo aromático de 24 %

Aparelhos e equipamentos

- Aparelhos de EAA:
 - Espectrofotómetro de Absorção Atômica Solar 969 AA Spectrometer Thermo Elemental.
 - Espectrofotómetro de Absorção Atômica novAA 350, Analytik Jena.
 - ICP(s): ICP-AES, Perkin Elmer Optima 2000DV (IST) ou Horiba Jobin-Yvon, Ultima (NOVA).
- Aparelho de UV-Vis:
 - Espectrofotómetro de Uv-Vis: *Shimadzu UV spectrophotometer, UV-1800 CE 230 V*, com os seguintes acessórios: *Temperature Control, TCC-240A, TCC-Controller e Temperature controlled cell holder, TCC-240^a*.
- Equipamentos para extracções e *strippings*:
 - Material de vidro de laboratório comum.

- Papel de Filtro: *Whatman qualitative circles* 110 mm Cat No 1002 110.
- Placas de aquecimento e agitação: *VELP Scientifica – ARE Heating magnetic stirrer*.
- Produção de água desionizada: Aparelho de produção de água: *Milli-Q Gradient*.
- Equipamentos para purificação ou caracterização:
 - TLC: Placas de TLC de matriz sílica gel, 25 µm de tamanho de partícula, tamanho médio dos poros de 60 Angstrom, Fluka Analytical, Sigma-Aldrich.
 - Fonte de UV: Lâmpada UV Vilbert Lourmat 365 -254 nm.
 - FTIR: Espectrómetro, Satellite FTIR, Mattson. Model 960M0016
 - RMN: Espectrómetro de Ressonância Magnética Nuclear de Líquidos, Bruker Avance Ultra Shield 400 MHz, com uma sonda QNP 5mm.
 - GC-MS: Cromatógrafo *Agilent 6890 System Plus+*, equipado com um *Agilent 7683 Automatic Liquid Sampler* acoplado a um *Agilent 5973N Mass Selective Detector* (quadrupolo da *Agilent Technologies, Little Falls, DE, USA*), um injetor *Agilent 7683 series* com temperatura de vaporização programada (PTV) com uma cabeça de amostragem sem septum e um liner cheio com lã de vidro. A coluna usada para todos os compostos foi da marca *Teknokroma* modelo TRB-5MS, com 30 m x 0.25 mm x 0.25 µm.

Programa de GC para todos os compostos: 1 minuto a 50 °C com uma rampa de aquecimento de 10 °C por minuto seguida de 15 minutos a um patamar máximo de 280 °C. O tempo total de eluição foi de 38 minutos. 1 µL de amostra injectada com split 1/100. Injetor a 250 °C. Fluxo de hélio a 1.4 mL por minuto. Velocidade média linear 50 cm por segundo.

 - Bomba de vácuo: Vac[®] V-500 com controlador Büchi *vacuum controler* B-721. Rotavapor *Büchi R-200*, *Büchi Heating Bath* B-490.
 - Bomba de vácuo: Büchi V-700.
 - LC-MS: *Agilent Technologies 1200 Series LC* acoplado a um *Bruker Daltonics HCT ultra* (detector de armadilha iónica). A ionização foi feita por electro-spray (ESI) na polaridade positiva. Condições típicas ESI: pressão do nebulizador 50 psi, voltagem capilar 4.0 kV, e 350 °C de temperatura de gas de secagem. Foi usada uma coluna *GraceSmart* (100 mm comprimento, 2.1

mm de diâmetro interno, C18, 3 mm), estabilizada a 25 °C. A composição da fase móvel foi 25 % água / 75 % metanol, ambos com 0.1 % de ácido fórmico, e um fluxo de 0.4 mL/min. O espectro de fragmentação (MS2) foi obtido usando Auto MS(n).

Síntese dos derivados de malonamida

As malonamidas podem ser sintetizadas por várias vias, normalmente pela mistura de uma amina secundária com um éster, com um anidrido de ácido carboxílico, ou com um cloreto de acilo ^[14].

N,N'-dimetil-*N,N'*-dibutylmalonamida (DMDBMA)

Esta síntese foi realizada por duas vias. Inicialmente optou-se pela via de adição da amina secundária ao éster respectivo, cuja reacção se encontra esquematizada na figura 3.

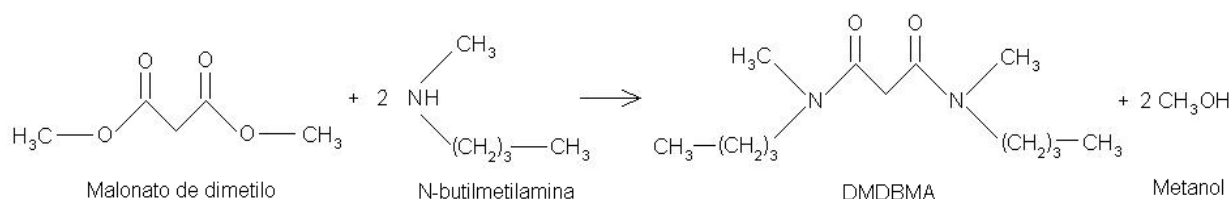


Figura 3: Esquema da síntese de DMDBMA por adição de *N*-butilmetilamina a malonato de dimetilo.

Este método foi inicialmente adoptado por ser conhecido como o método de maior rendimento ^[13]. O procedimento usado para estas duas primeiras sínteses é o indicado a seguir.

A 8.7 mL (7.6×10^{-2} mol) de malonato de dimetilo foram adicionados 19 mL (16×10^{-2} mol) de *N*-butilmetilamina e deixou-se a mistura em refluxo durante 2 horas a 85 °C. Simultaneamente procedeu-se à destilação do metanol em solução. Após o refluxo, a mistura foi lavada com água desionizada, seca com

sulfato de sódio anidro, filtrada e finalmente evaporada no evaporador rotativo. O rendimento global de DMBMA obtido por este método foi de 22 %.

O segundo método consistiu na adição de cloreto de tionilo a ácido malónico, para formar o respectivo cloreto de acilo, seguindo-se a sua reacção com a *N*-butilmetilamina, para formar a DMBMA [29]. O esquema reaccional correspondente é apresentado na figura 4.

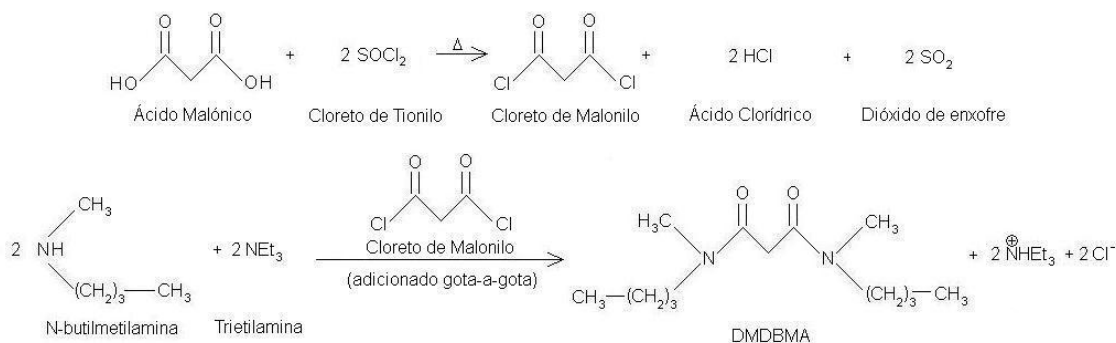


Figura 4: Esquema de síntese de DMBMA via cloreto de acilo.

Procedeu-se então à síntese do seguinte modo: a 10 g (9.6×10^{-2} mol) de ácido malónico adicionaram-se 14.7 mL (20.2×10^{-2} mol) de cloreto de tionilo e deixou-se a mistura em refluxo a 60 °C durante 4 horas. O cloreto de acilo resultante foi diluído em 20 mL de 1,2-dicloroetano ou diclorometano. Seguidamente a solução foi adicionada gota-a-gota a uma mistura de 23.9 mL (20.2×10^{-2} mol) de *N*-butilmetilamina e 28.1 mL (20.2×10^{-2} mol) de trietilamina em 60 mL de 1,2-dicloroetano ou diclorometano em banho de gelo. Em seguida, a mistura reaccional foi posta em refluxo durante 3 horas a 40 °C e deixou-se a agitar para o dia seguinte à temperatura ambiente. A mistura reaccional foi lavada com água desionizada, filtrada e seca com sulfato de sódio anidro. Posteriormente evaporou-se o solvente num evaporador rotativo.

Foi feita uma tentativa de purificação do composto sintetizado pela segunda via por cromatografia de coluna húmida. Preparou-se uma coluna com 60 cm de altura de sílica, e fez-se passar 1 g de amostra de produto, dissolvido em acetato de etilo. Como eluentes usaram-se, pela seguinte ordem, acetato de etilo, uma mistura de acetato de etilo e acetonitrilo 2:1 e finalmente etanol.

O rendimento global para o segundo método de síntese foi de 49 %.

N,N'-dimetil-*N,N'*-dihexilmalonamida (DMDHMA)

A síntese deste composto foi feita pelo método de maior rendimento ^[23], isto é, adição da amina respectiva ao éster, neste caso, malonato de dimetilo.

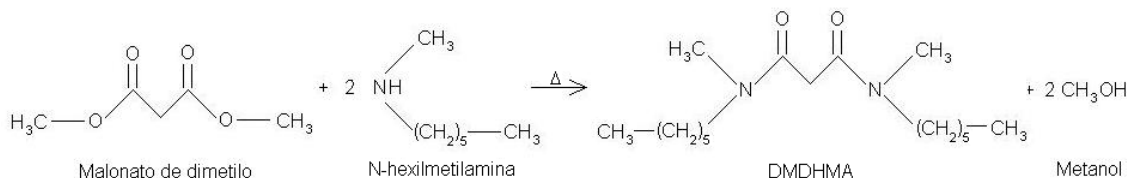


Figura 5: Esquema de síntese de DMDHMA.

Procedeu-se da seguinte forma: a 25 mL (16×10^{-2} mol) de *N*-hexilmetilamina adicionaram-se 9.1 mL (7.9×10^{-2} mol) de malonato de dimetilo e aqueceu-se a mistura a 150 °C em refluxo durante 2 horas. Simultaneamente procedeu-se à destilação do metanol formado durante a reacção. Após o refluxo, a mistura foi lavada com água desionizada, seca com sulfato de sódio anidro, filtrada e finalmente evaporada no evaporador rotativo.

Obtiveram-se 18.21 g do produto final com um rendimento de 80 %.

N,N'-dimetil-*N,N'*-dibutiltetradecilmalonamida (DMDBTDMA) e *N,N'*-dimetil-*N,N'*-dihexiltetradecilmalonamida (DMDHTDMA)

A DMDBTDMA foi sintetizada a partir da DMDBMA produzida previamente. A 2.17 g (5.4×10^{-2} mol) de hidreto de sódio em emulsão de óleo a 60% – lavado em éter imediatamente antes da utilização para remover o óleo – adicionaram-se lentamente 7.65 g (3.2×10^{-2} mol) de DMDBMA em 30 mL de tolueno. A mistura foi feita sob atmosfera de azoto e deixada em refluxo durante 2 horas. Seguidamente, adicionaram-se 10.7 mL (3.6×10^{-2} mol) de 1-bromotetradecano, em 25 mL de tolueno, gota-a-gota, e deixou-se em refluxo durante 35 horas sob atmosfera de azoto. A temperatura estabilizou aos 112 °C.

A DMDHTDMA foi sintetizada do mesmo modo, partindo-se de DMDHMA e usando-se como quantidades 1.663 g (4.2×10^{-2} mol) de hidreto de sódio, 7.2 g (2.4×10^{-2} mol) de DMDHMA e 8.2 mL (2.8×10^{-2} mol) de 1-bromotetradecano.

Terminadas as reacções, as misturas foram filtradas a vácuo, e evaporou-se o tolueno num evaporador rotativo.

O rendimento das sínteses de DMDBDTMA e de DMDHTDMA foram de 60 % para a DMDBDTMA e de 97 % para a DMDHTDMA.

Síntese das tiodiglicolamidas

N,N'-dimetil-*N,N'*-difeniltiodiglicolamida (DMDPHTDGA) e *N,N'*-dimetil-*N,N'*-díciclohexiltiodiglicolamida (DMDCHTDGA)

As sínteses para obtenção da DMDPHTDGA foram executadas da seguinte forma: a 10 g (6.7×10^{-2} mol) de ácido 2,2'-tiodiacético adicionaram-se 10.2 mL (14×10^{-2} mol) de cloreto de tionilo, e deixou-se a solução em refluxo durante 2 horas a 60 °C. Após este período deixou-se a solução arrefecer à temperatura ambiente e adicionaram-se 20 mL de 1,2-dicloroetano como solvente.

Entretanto, preparou-se uma mistura de 15.2 mL (14×10^{-2} mol) de *N*-metilanilina e 19.5 mL (14×10^{-2} mol) de trietilamina em 60 mL de 1,2-dicloroetano, que foi adicionada gota-a-gota à anterior, colocada em banho de gelo. A mistura resultante foi deixada em refluxo durante 1 hora a 70 °C. Após este intervalo de tempo deixou-se arrefecer a solução à temperatura ambiente, tendo ficado sob agitação até ao dia seguinte. Seguidamente, procederam-se às lavagens segundo a ordem indicada: 200 mL de água desionizada, 125 mL de HCl 3M, novamente 200 mL de água desionizada, 125 mL de solução 5% de hidrogenocarbonato de sódio e uma vez mais 200 mL de água desionizada.

A fase orgânica foi seca com sulfato de sódio anidro, filtrada e evaporada. Obtiveram-se cristais amarelos claros, que foram recristalizados de uma mistura de éter de petróleo e acetato de etilo.

A síntese de DMDCHTDGA foi realizada do mesmo modo já descrito e com as mesmas quantidades molares, tendo-se usado 18.5 mL (14×10^{-2} mol) de *N*-

ciclohexilmetilamina em vez de *N*-metilanilina, e substituiu-se o 1,2-DCE por DCM.

Os rendimentos globais das sínteses de DMDPHTDGA e DMDCHTDGA foram de 27 % e 58 %, respectivamente.

Condições experimentais de extracção e *stripping*

A menos que escrito em contrário, todas as experiências de extracção e *stripping* foram feitas para um tempo total de contacto de 30 minutos entre as fases orgânicas e aquosas.

A agitação das diferentes fases em contacto foi assegurada por uma placa de agitação magnética *VELP Scientifica – ARE Heating magnetic stirrer*, a uma velocidade de 1000 rpm.

Todas as experiências foram realizadas à temperatura ambiente.

Todas as fases aquosas após extracção e *stripping* foram filtradas por filtros *Whatman qualitative circles* 110 mm Cat No 1002 110.

A preparação das fases aquosas carregadas com espécies metálicas foi feita pela mistura em balões volumétricos de ácido clorídrico concentrado e/ou água desionizada, bem como as espécies metálicas desejadas, quer sob a forma de soluções padrão quer sob a forma de sais sólidos.

A preparação das fases orgânicas foi feita pela mistura em balão volumétrico das quantidades desejadas do extractante sólido ou líquido, com o diluente a usar.

Após os ensaios de reutilização da DMDCHTDGA, pensou-se ser possível reutilizar a DMDCHTDGA para alguns ensaios de selectividade (ver secção de estudos de selectividade) visto que parecia ser possível remover a totalidade do conteúdo de Pt(IV) e Pd(II) com vários passos de *stripping* consecutivos. Tal não se verificou, pelo que se detectou a presença de Pt(IV) como contaminante em várias soluções (ver secção de estudos de selectividade). Deste modo, todos os ensaios posteriores foram realizados com DMDCHTDGA não reutilizada.

Condições experimentais de UV-Vis

Os estudos de UV-Vis de Pt(IV) em fases orgânicas foram feitos em células de quartzo com um percurso óptico de 1cm, introduzidas num suporte de célula *Temperature controlled cell holder, TCC-240^a*, a uma temperatura constante de 25 °C controlada por um *Temperature Control, TCC-240A, TCC-Controller*, num espectrofotómetro de UV-Vis *Shimadzu UV spectrophotometer, UV-1800 CE 230 V*.

As medições de absorvância das fases orgânicas de DMDCHTDGA foram feitas por varrimento dos comprimentos de onda da radiação UV-Vis incidente, entre 350 e 500 nm. Os espectros das fases orgânicas de DMDBMA foram obtidos por varrimentos de comprimento de onda de radiação incidente entre 350 e 600 nm.

Todas as absorvâncias registadas das fases orgânicas carregadas com Pt(IV), de DMDBMA e DMDCHTDGA – ambas com concentrações de 0.05 mol.L⁻¹ em 1,2-DCE – foram medidas contra um branco de DMDBMA ou DMDCHTDGA, respectivamente, com 0.05 mol.L⁻¹ em 1,2-DCE.

Resultados

Caracterização de compostos

- DMDBMA

Este composto foi sintetizado anteriormente como referido em ^[29], tendo sido caracterizado por FTIR, RMN, GC-MS e TLC.

O resultado das sínteses pela primeira via mostraram, em espectro de FTIR (ver anexo 1.1) a presença de malonato de dimetilo (1737.1 cm^{-1}) por reagir, e também se obteve um volume grande de destilado (7.1 mL obtidos para 6.1 mL de metanol esperados). Dado que os pontos de ebulição do metanol ($65-67\text{ }^{\circ}\text{C}$) e da *N*-butilmetilamina ($90.5-91.5\text{ }^{\circ}\text{C}$) são demasiado próximos, os resultados obtidos sugerem que os dois compostos foram destilados simultaneamente (temperatura de destilação foi de $85\text{ }^{\circ}\text{C}$). O ponto de ebulição de malonato de dimetilo é de $180-181\text{ }^{\circ}\text{C}$, pelo que se pode excluir a sua presença no destilado. Tentou-se realizar assim uma segunda síntese com uma coluna de destilação fraccionada. Infelizmente a coluna disponível provou ser insuficientemente longa. Os resultados repetiram-se. Verificou-se uma vez mais a presença de malonato de dimetilo por reagir em FTIR (ver anexo 1.2).

Um segundo método de síntese foi portanto adoptado conforme descrito no procedimento (ver secção “Síntese dos derivados de malonamida”).

Os resultados de FTIR dos produtos da segunda via – reacção do cloreto de acilo do ácido malónico com a amina – sugeriam a presença de ácido malónico ($1724-1727\text{ cm}^{-1}$) quando a síntese foi realizada utilizando 1,2-DCE, e 1716.8 cm^{-1} quando a síntese foi realizada utilizando DCM (ver anexos 1.3 e 1.4).

Tentou-se purificar 1 g de amostra de uma das sínteses por cromatografia em coluna húmida. Recolheram-se 122 fracções no total, as quais foram caracterizadas por TLC; no entanto, a separação não foi eficaz, tendo-se sempre verificado o aparecimento de dois conjuntos de manchas nas TLC's (ver anexo 1.5).

Também se tentou uma destilação a pressão reduzida; no entanto, esta não teve sucesso. Os destilados obtidos mostraram ser produtos da degradação térmica da DMDBMA, como é possível ver pelo espectro FTIR no anexo 1.6.

A DMDBMA dissolvida em diclorometano (não destilada e não purificada por coluna húmida) foi analisada por GC-MS (ver anexos 1.7 e 1.8). A análise por GC-MS confirmou a presença de DMDBMA, estando os dados obtidos de acordo com os espectros de massa reportados em ^[29]. Os resultados de integração dos cromatogramas obtidos em GC-MS (ver anexos 1.6 e 1.8) sugerem que o composto se encontra num grau de pureza superior a 90%, quando sintetizada quer na presença de 1,2-DCE quer na presença de DCM.

- DMDHMA

O produto foi caracterizado por FTIR, RMN e GC-MS.

Ao contrário do caso da síntese de DMDBMA não houve perdas de amina durante a destilação do metanol formado na reacção, uma vez que o ponto de ebulição da *N*-hexilmetilamina é de 140-142 °C, sendo suficientemente alto para não haver co-destilação.

A caracterização por FTIR, ¹H-RMN e ¹³C-RMN da DMDHMA (ver anexos 2.1, 2.4 e 2.5) mostraram resultados consistentes com resultados de estudos anteriores ^[23]. Os resultados de integração do cromatograma obtido em GC-MS (ver anexos 2.2 e 2.3) sugerem um grau de pureza superior a 90%, suficiente para a síntese subsequente de DMDHTDMA e para iniciar estudos de extracção. A análise de massa do pico de GC obtido a ~12.8 minutos correspondente também esteve consistente com os resultados reportados em ^[23].

- DMDBDTMA

O produto da síntese de DMDBDTMA foi caracterizado por FTIR, RMN e GC-MS.

O espectro de FTIR no anexo 3.1 revelou a presença de um pico atribuído ao grupo carbonilo de uma amida a 1645 cm^{-1} e também um aumento esperado de intensidade em relação a picos atribuídos a vibrações relativas a alongamentos C-H e dobras CH_2 (2955 a 2854 e 1465.5 cm^{-1} , respectivamente) sugerindo a presença adicional de grupos alquila devido à adição de um grupo tetradecilo à molécula de DMDBMA. A falta de picos de grande intensidade na região atribuída à ligação C-Br (700 - 500 cm^{-1}) sugere que o reagente de partida 1-bromotetradecano reagiu em grande extensão.

As análises de ^1H -RMN em termos de integração (ver anexo 3.2) mostraram-se em concordância com os resultados anteriormente publicados em [16]. As análises de ^{13}C -RMN (ver anexo 3.3) mostraram-se semelhantes às reportadas em [16], mas com a presença de picos adicionais.

A análise do cromatograma obtido em GC-MS revela a existência de dois picos mais abundantes a 24.38 e 26.48 minutos. A análise dos espectros de massa correspondentes revelou um pico molecular com razão massa/carga igual a 438 para o sinal a 26.48 minutos, o qual coincide com a massa molecular da DMDBDTMA. O espectro de massa obtido para o pico a 24.38 minutos não possui picos moleculares (visíveis) coincidentes com nenhum dos compostos de partida, pelo que se assume que seja um produto secundário da reacção. O resultado da integração dos picos do cromatograma indica que a DMDBDTMA se encontra numa proporção de 46 % para o total da amostra.

É sabido que 1-bromotetradecano é um dos reagentes de partida na síntese deste composto. Comparando o espectro de massa do pico obtido a 24.38 minutos com o do 1-bromotetradecano disponível em [30], verifica-se que os dois não são iguais. O espectro de massa apresentado no anexo 3.5 parece consistente com o padrão de fragmentação de uma cadeia alifática longa, mas a identidade do composto que originou este pico no cromatograma não é conhecida.

- DMDHTDMA

O produto desta síntese foi caracterizado por TLC, FTIR e RMN.

A síntese de DMDHTDMA foi seguida por cromatografia de camada fina (TLC) usando-se uma mistura 1:1 de éter de petróleo e acetato de etilo como eluente, e iodo como revelador.

Os resultados de TLC revelaram a formação de um composto maioritário durante o decorrer da síntese, com um factor de retenção diferente dos compostos de partida (ver anexo 4.1).

A análise de FTIR (ver anexo 4.2) confirmou a presença do grupo carbonilo de uma amida (1648.4 cm^{-1}) e também um aumento esperado de intensidade – relativamente à DMDHMA – em relação a picos atribuídos a vibrações relativas a alongamentos e dobras CH_2 (2953 a 2854.8 e 1465.1 cm^{-1}), sugerindo a presença adicional de grupos metileno devido à adição de um grupo tetradecilo à molécula de DMDHMA. A falta de picos de grande intensidade na região atribuída à ligação C-Br ($700\text{-}500\text{ cm}^{-1}$) sugere que o reagente de partida 1-bromotetradecano reagiu em grande extensão.

A análise da integração do espectro de ^1H -RMN (ver anexo 4.3) parece indicar um composto com um número de átomos de hidrogénio semelhante (62 átomos esperados para 63 átomos de hidrogénio obtidos).

As análises de ^{13}C -RMN revelaram-se inconclusivas (ver anexo 4.4).

O alto rendimento obtido para esta síntese (97 %) comparativamente à síntese de DMDBDMA sugere a presença de algum solvente ainda presente, apesar dos esforços para o evaporar totalmente sob pressão reduzida.

- DMDPHTDGA

O composto obtido foi comparado com os resultados de uma síntese anterior não publicada.

O composto foi analisado por FTIR, RMN (ver anexos 5.1 a 5.5) e ponto de fusão. O ponto de fusão deste composto foi previamente determinado no laboratório (numa síntese não publicada) como sendo $115\text{ }^\circ\text{C}$. A DMDPHTDGA

sintetizada no decorrer deste trabalho apresentou um ponto de fusão no intervalo 114.1-115.4 °C, encontrando-se em concordância com o produto da síntese anterior. A análise por FTIR mostrou a presença de um pico a 1655.5 cm^{-1} confirmando a presença do carbonilo de uma amida. Alongamentos C=C a 1594.7 e 1495.6 cm^{-1} e dobras C-H de fenil monosubstituído a 770.4 e 699.3 cm^{-1} confirmam a presença de um grupo fenilo monosubstituído. A função tioéter (-CH₂-S-) foi detectada a 699.3 cm^{-1} . A integração feita para o espectro de ¹H-RMN obtido indica a presença de um composto com um número de átomos de hidrogénio equivalente à DMDPHTDGA (20 átomos de hidrogénio) (ver anexo 5.2). Os espectros de ¹H-RMN (apesar de terem menor resolução) e ¹³C-RMN (ver anexo 5.2 e 5.3), são semelhantes aos espectros anteriores da DMDPHTDGA de referência (ver anexos 5.4 e 5.5) suportando a presença de um composto semelhante à DMDPHTDGA.

Tendo em conta os resultados das análises anteriores, depreendeu-se que o composto estaria em conformidade com o obtido de uma síntese realizada anteriormente, julgando-se desnecessária uma análise adicional de LC-MS.

O rendimento global das sínteses de DMDPHTDGA foi de 27 %.

- DMDCHTDGA

Os produtos obtidos foram analisados por FTIR, ¹H-RMN e ¹³C-RMN (ver anexo 6.1 a 6.8).

A análise por FTIR (ver anexo 6.1) mostrou a presença do grupo carbonilo de uma amida, com um pico forte a 1636.2 cm^{-1} , bem como um pico inesperado pertencente ao carbonilo de um éster, não presente em sínteses anteriores realizadas em trabalhos não publicados, que possivelmente corresponderá a uma contaminação no transporte da amostra ou durante a análise por FTIR.

As sínteses efectuadas foram realizadas sem alterações nas condições e quantidades usadas de reagentes, com a excepção da mudança do solvente, de 1,2-DCE para DCM. A mudança foi realizada de modo a facilitar o passo de evaporação do solvente, numa tentativa de se obterem rendimentos mais

fiáveis – foi possível em alguns casos obter rendimentos superiores aos reais, pois existe retenção forte do 1,2-DCE no seio da DMDCHTDGA – bem como uma maior pureza no produto final. Com a mudança de 1,2-DCE para DCM, o produto solidificou completamente em tempo recorde, cerca de 14 dias, comparativamente a meses se se usasse 1,2-DCE. O produto não apresentou quaisquer outras anomalias óbvias.

Compararam-se os espectros de ^1H -RMN obtidos para o produto de uma síntese prévia, realizada em 1,2-DCE, e não publicada (ver anexos 6.7 e 6.8) com os dos produtos agora conseguidos em DCM e 1,2-DCE (ver anexo 6.2 a 6.6). Os prótons do DCM encontram-se a 5.27 ppm em CDCl_3 , e os do 1,2-DCE a 3.74 ppm. Conforme é possível observar nos anexos 6.2 e 6.4 os dois espectros realizados em CDCl_3 são praticamente iguais, estando o produto da síntese em DCM (anexo 6.4) mais limpo em relação a todos os ^1H -RMN's obtidos em 1,2-DCE (anexos 6.2 e 6.7). A síntese em DCM parece ser mais vantajosa em relação às sínteses com 1,2-DCE, pois obtém-se um produto com menos impurezas e relativamente menos solvente.

O espectro de ^{13}C -RMN de uma das primeiras sínteses realizada em 1,2-DCE esteve também em conformidade com os resultados obtidos para a síntese de referência (ver anexo 6.8).

Encontrando-se os resultados obtidos concordantes com os de caracterização da DMDCHTDGA de uma síntese prévia, não publicados (ver anexo 6.7 e 6.8), depreendeu-se então que o produto agora obtido é semelhante ao anterior.

O rendimento global calculado das sínteses foi de 58 %, para 22.648 g de produto esperado teoricamente.

Extracção por solventes de platina(IV) e paládio(II) pelos diversos compostos *versus* concentração de HCl

Os resultados de extracção de Pt(IV) e Pd(II) pelas amidas sintetizadas são apresentados nas tabelas 1 e 2. Os valores encontrados foram obtidos para uma concentração de 0.05 mol.L^{-1} para todos os compostos em 1,2-DCE, numa gama de concentrações de HCl entre 1 e 8 mol.L^{-1} .

% extracção de Pt(IV)								
[HCl] / mol.L^{-1}	1	2	3	4	5	6	7	8
DMDBMA	-	-	-	85	99	91	-	87
DMDHMA	75	77	90	95	98	100	98	100
DMDBTDMA	100	100	100	100	100	100	100	100
DMDHTDMA	97	95	93	94	96	98	99	100
DMDCHTDGA	47	61	72	84	97	99	99	99
DMDPHTDGA	50	64	59	61	75	84	85	98

Tabela 1: Percentagens de extracção de Pt(IV) por todos os compostos sintetizados (0.05 mol.L^{-1} em 1,2-DCE), (-) - ensaios não realizados.

% extracção de Pd(II)								
[HCl] / mol.L^{-1}	1	2	3	4	5	6	7	8
DMDBMA	65	49	39	38	32	32	29	22
DMDHMA	1	7	6	10	14	50	74	79
DMDBTDMA	100	100	100	99	99	98	96	91
DMDHTDMA	50	23	21	12	21	33	54	63
DMDCHTDGA	99	98	99	100	99	99	99	99
DMDPHTDGA	100	100	100	100	100	99	100	99

Tabela 2: Percentagens de extracção de Pd(II) por todos os compostos sintetizados (0.05 mol.L^{-1} em 1,2-DCE).

Prosseguiram-se com estudos de *stripping* de Pt(IV) e Pd(II) para todos os compostos, tendo sido feitas várias tentativas na perspectiva de descobrir um agente de *stripping* eficaz para cada um deles.

Foram testados muitos compostos para descobrir agentes de *stripping* eficientes para Pd(II) e Pt(IV). Para Pd(II) foram testados água desionizada e soluções de ácido clorídrico (em diversas concentrações) e de tiourea dissolvida em ácido clorídrico, e para a Pt(IV), água desionizada, soluções de ácido clorídrico (a várias concentrações), tiocianato de potássio, tiosulfato de sódio, hidróxido de sódio, cloreto de amónio e **soluções aquosas de amoníaco**.

Os resultados obtidos para o *stripping* de Pt(IV) e Pd(II) das soluções orgânicas carregadas para a DMDBMA e a DMDCHTDGA estão resumidos nas tabelas 3 e 4.

% <i>stripping</i> de Pt(IV)									
[HCl] / mol.L ⁻¹ (solução aquosa inicial)		1	2	3	4	5	6	7	8
DMDBMA	Na ₂ S ₂ O ₃ 1 mol.L ⁻¹ em água desionizada	86	-	100	-	100	-	100	-
DMDCHTDGA	Água desionizada	-	-	-	-	-	-	-	67
	1 mol.L ⁻¹ HCl	0	0	5	4	33	41	39	75

Tabela 3: Percentagens de *stripping* de Pt(IV) dos compostos seleccionados (0.05 mol.L⁻¹ em 1,2-DCE). Os traços (-) são usados para marcar ensaios não realizados.

% <i>stripping</i> de Pd(II)									
[HCl] / mol.L ⁻¹ (solução aquosa inicial)		1	2	3	4	5	6	7	8
DMDBMA	tioureia 0.1 mol.L ⁻¹ em 1 mol.L ⁻¹ de HCl	72	-	72	-	89	-	92	-
DMDCHTDGA		96	93	99	68	79	65	77	82

Tabela 4: Percentagens de *stripping* de Pd(II) dos compostos seleccionados (0.05 mol.L⁻¹ em 1,2-DCE). Os traços (-) são usados para marcar ensaios não realizados.

Tendo em conta os dados obtidos (que não foram apresentados na sua totalidade), os compostos escolhidos para a sequência da investigação foram a DMDBMA e a DMDCHTDGA. Os dois compostos são capazes de extrair apreciavelmente Pt(IV) a concentrações a partir de 3 ou 4 mol.L⁻¹ de HCl (DMDCHTDGA e DMDBMA, respectivamente), e a DMDCHTDGA consegue extrair significativamente Pd(II) a qualquer concentração de HCl. A DMDBDTMA apesar de extrair Pt(IV) e Pd(II) em toda a gama de acidez, foi excluída por não ter sido possível reextrair de forma eficiente Pt(IV) ou Pd(II) com nenhum agente de *stripping* testado. A DMDHMA extrai pouco Pd(II) e tem um custo elevado de síntese. A DMDHTDMA extrai pouco Pd(II) em toda a gama de acidez e não liberta Pt(IV) apreciavelmente, também tem um custo elevado e é de difícil síntese comparativamente à maioria dos compostos. A DMDPHTDGA foi excluída por só se ter verificado *stripping* eficiente de Pt(IV) em contacto com solução de hidróxido de sódio 1 mol.L⁻¹, sendo este um agente de *stripping* algo agressivo para a integridade da amida. Adicionalmente este composto já foi sintetizado e testado por um grupo de investigação japonês ^[31].

É importante notar que em passos de extracção com fases aquosas com concentrações de HCl inferiores a 4 mol.L⁻¹ as amidas sintetizadas apresentam alguma tendência para formar emulsões. Normalmente não se formam emulsões nos passos de *stripping* desde que a fase orgânica carregada tenha sido obtida após contacto com fases aquosas iniciais com um mínimo de 4 ou 5 mol.L⁻¹ de HCl.

Estudos cinéticos

- DMDBMA

Todos os estudos cinéticos realizados foram efectuados com os seguintes tempos de contacto: 2, 5, 15, 30, 60 e 120 minutos. Os resultados obtidos para a extracção de Pt(IV) são apresentados nas figuras 6 e 7.

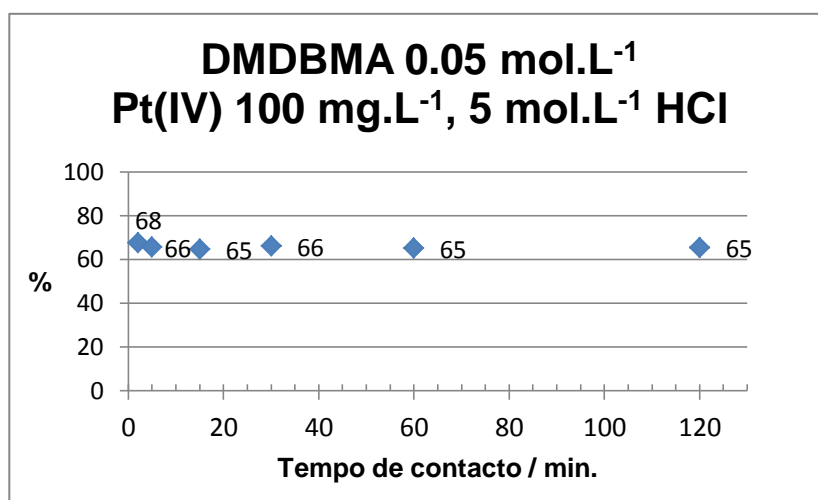


Figura 6: Percentagens de extracção de Pt(IV) de fases aquosas (100 mg.L⁻¹ Pt(IV) em 5 mol.L⁻¹ HCl) para diferentes tempos de contacto.

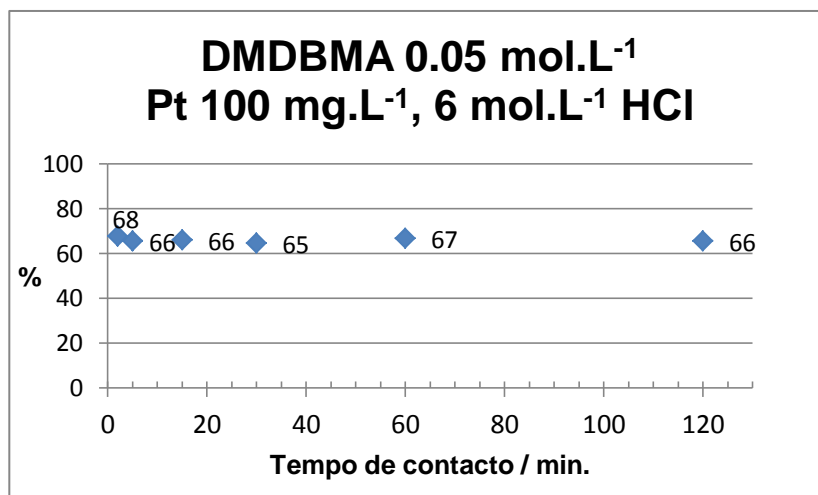


Figura 7: Percentagens de extracção de Pt(IV) de fases aquosas (100 mg.L⁻¹ Pt(IV) em 6 mol.L⁻¹ HCl) para diferentes tempos de contacto.

A DMDBMA atinge o equilíbrio de extracção para a Pt(IV) ao fim de 2 minutos para 5 e 6 mol.L⁻¹ HCl.

- DMDCHTDGA

Todos os estudos cinéticos realizados foram efectuados com os seguintes tempos de contacto: 2, 5, 15, 30, 60 e 120 minutos. Os dados obtidos para a extracção de Pt(IV) estão apresentados nas figuras 8 e 9.

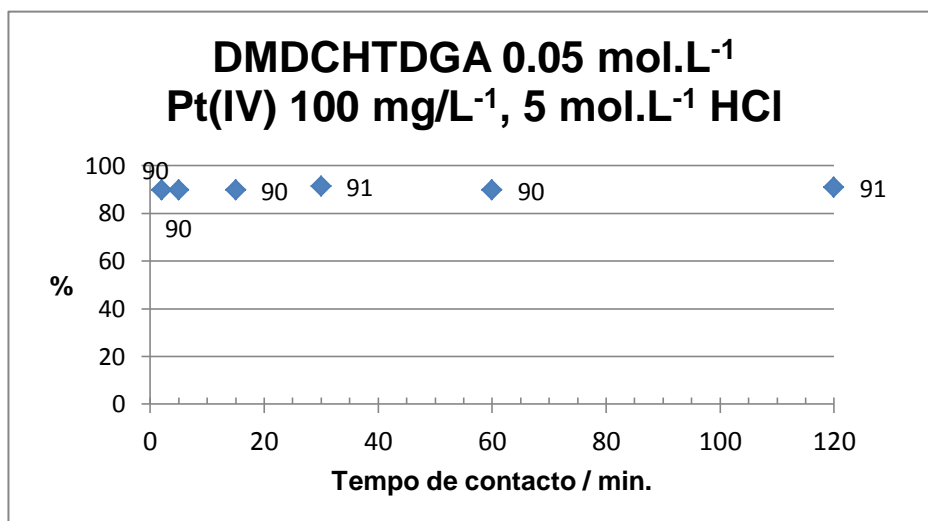


Figura 8: Percentagens de extracção de Pt(IV) de fases aquosas (100 mg.L⁻¹ de Pt(IV) em 5 mol.L⁻¹ HCl) para diferentes tempos de contacto.

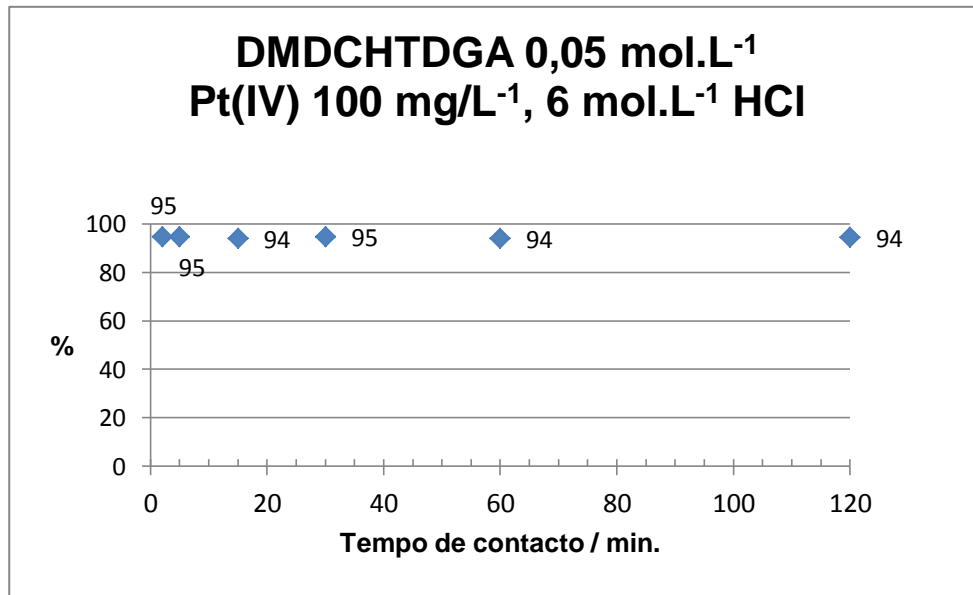


Figura 9: Percentagens de extracção de Pt(IV) de fases aquosas (100 mg.L⁻¹ de Pt(IV) em 6 mol.L⁻¹ HCl) para diferentes tempos de contacto.

Ao fim de 2 minutos a DMDCHTDGA mostra já ter atingido o equilíbrio para a extracção de Pt(IV) a 5 e 6 mol.L⁻¹ de HCl.

Reacções de extracção da Platina(IV)

Efeito da concentração de H^+ na extracção de iões $Pt(IV)$

- DMDCHTDGA

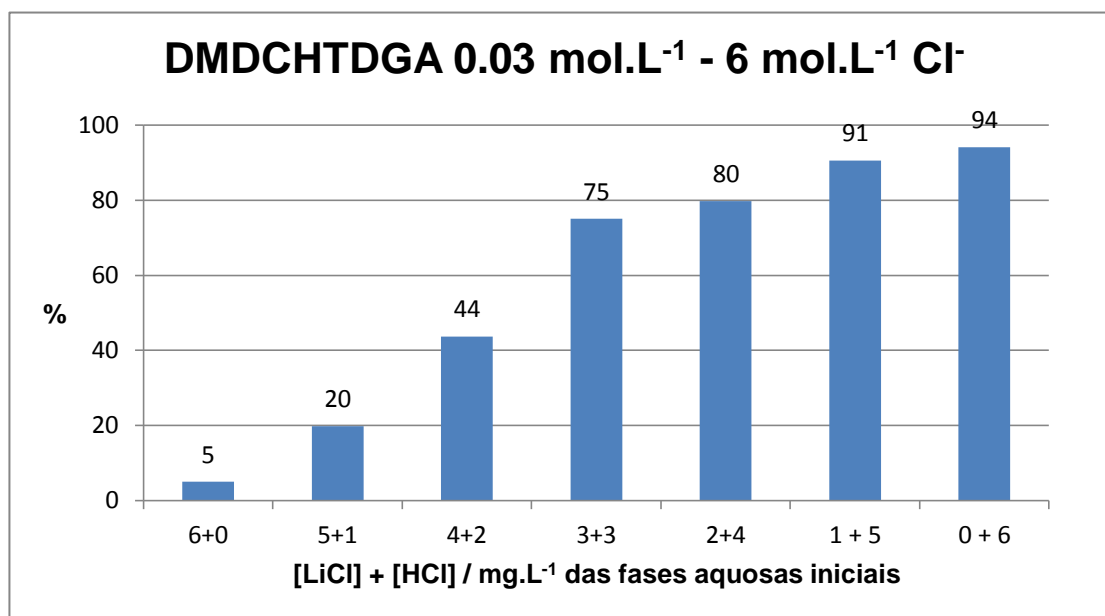


Figura 10: Extracção de fases aquosas iniciais com 100 mg.L⁻¹ $Pt(IV)$ e 6 mol.L⁻¹ Cl^- , tendo-se feito variar a concentração de $[H^+]$ entre 0 e 6 mol.L⁻¹ com recurso a LiCl.

Também se verificou que existe uma relação linear entre o logaritmo do coeficiente de distribuição da $Pt(IV)$ e os iões H^+ para 6 mol.L⁻¹ Cl^- (ver figura 11).

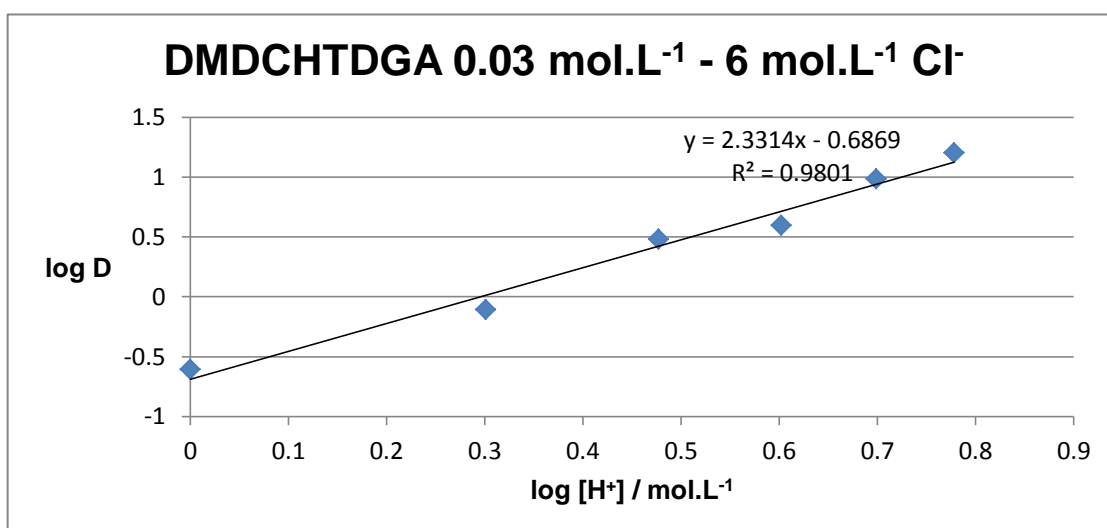


Figura 11: Logaritmo da constante de distribuição de iões $Pt(IV)$ em função da concentração de iões H^+ em soluções de 100 mg.L⁻¹ de $Pt(IV)$ em 6 mol.L⁻¹ Cl^- .

Os resultados dispõem-se sobre uma recta com declive 2, sugerindo que se dá a transferência de 2 H^+ para cada ião Pt(IV) extraído pela DMDCHTDGA.

- DMDBMA

De resultados anteriores sabe-se que a DMDBMA a 0.03 mol.L^{-1} extrai 14 % de Pt(IV) de uma solução com 6 mol.L^{-1} de LiCl (não exibido), ao passo que de uma solução com 3 mol.L^{-1} de HCl e 3 mol.L^{-1} de LiCl extrai 73 % (ver figura 12), e extrai 91 % de Pt(IV) de uma solução com 6 mol.L^{-1} de HCl (ver tabela 1). A partir destes resultados é possível verificar que concentrações crescentes de iões H^+ , para um valor constante de 6 mol.L^{-1} em iões Cl^- , influenciam positivamente a extracção de Pt(IV) pela DMDBMA em 1,2-DCE.

Efeito da concentração de Cl^- na extracção de iões Pt(IV)

- DMDBMA

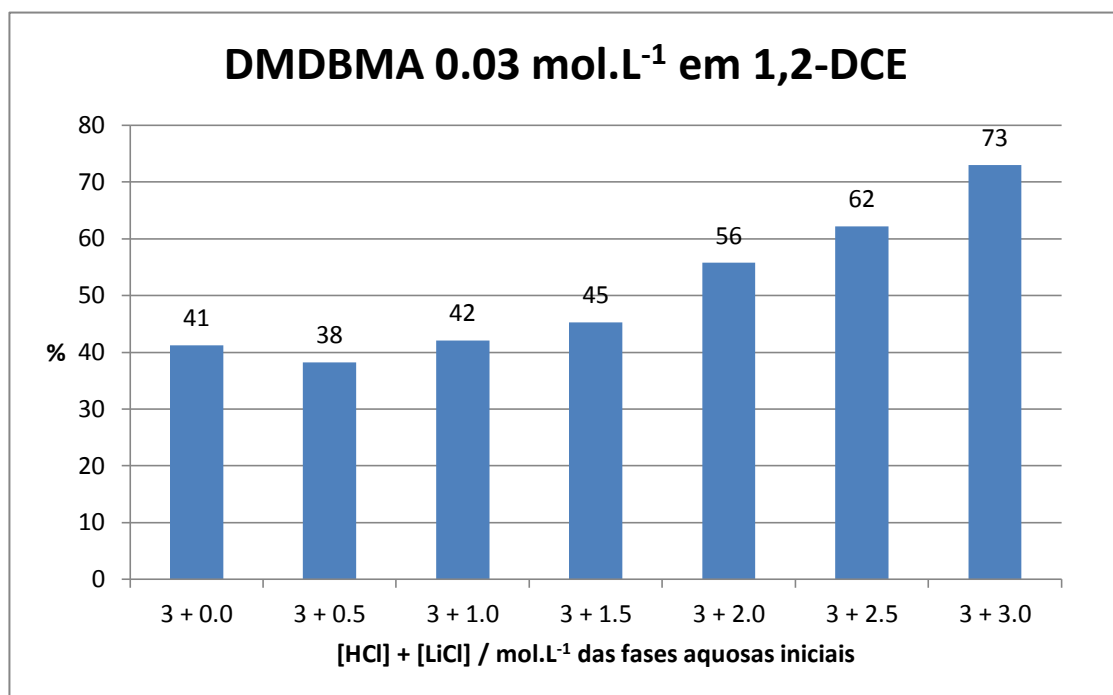


Figura 12: Percentagens de extracção de fases aquosas iniciais com 100 mg.L^{-1} Pt(IV) em 3 mol.L^{-1} H^+ , tendo-se feito variar a concentração de $[\text{Cl}^-]$ entre 3 e 6 mol.L^{-1} com recurso a LiCl .

A extracção de iões Pt(IV) com DMDBMA – a 0.03 mol.L^{-1} em 1,2-DCE com concentração constante de $3 \text{ mol.L}^{-1} \text{ H}^+$ - aumenta com a concentração de iões Cl^- , como é possível ver na figura 12.

Na figura 13 é exibida a relação do logaritmo do coeficiente de distribuição com o logaritmo da concentração de iões Cl^- , onde se podem observar duas tendências de distribuição diferentes.

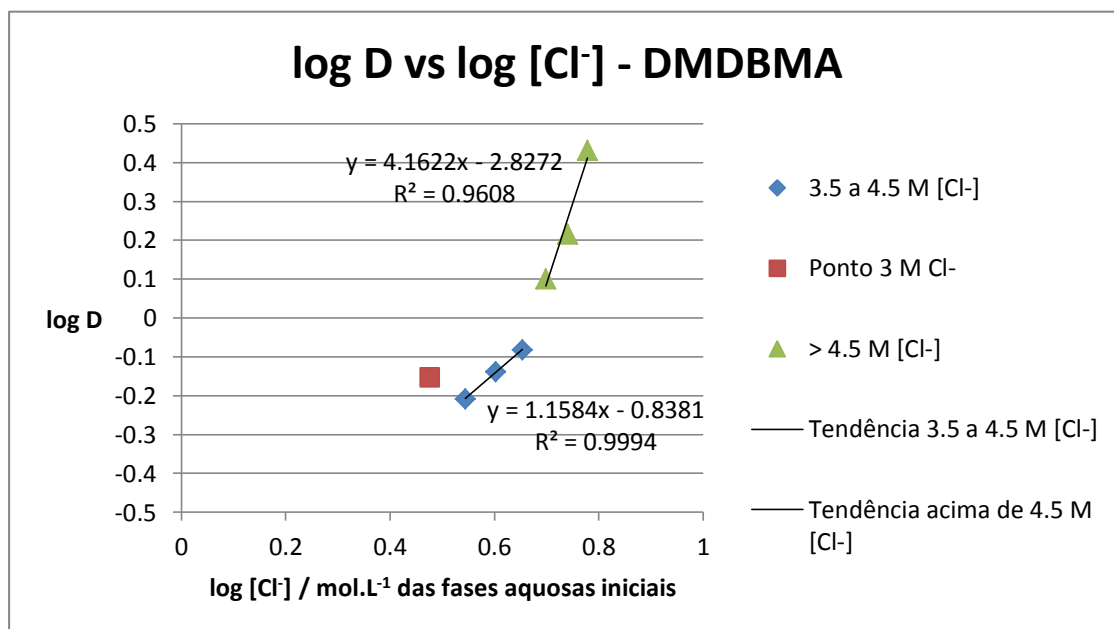


Figura 13: Logaritmo da constante de distribuição de iões Pt(IV) - em soluções de 100 mg.L^{-1} - em função do logaritmo da concentração de iões Cl^- , com $[\text{H}^+]$ constante, a 3 mol.L^{-1} . A concentração de $[\text{Cl}^-]$ entre 3 e 6 mol.L^{-1} foi feita com recurso a LiCl.

A interpretação qualitativa sobre os dados apresentados na figura 13 é de que a presença de iões Cl^- , para uma concentração em H^+ constante, favorece indiscutivelmente a extracção de iões Pt(IV) pela DMDBMA.

- DMDCHTDGA

Também foram testadas as propriedades de extração de íons Pt(IV) da DMDCHTDGA – a 0.03 mol.L^{-1} em 1,2-DCE com concentração constante de $3 \text{ mol.L}^{-1} \text{ H}^+$ – com variação da concentração de Cl^- em solução.

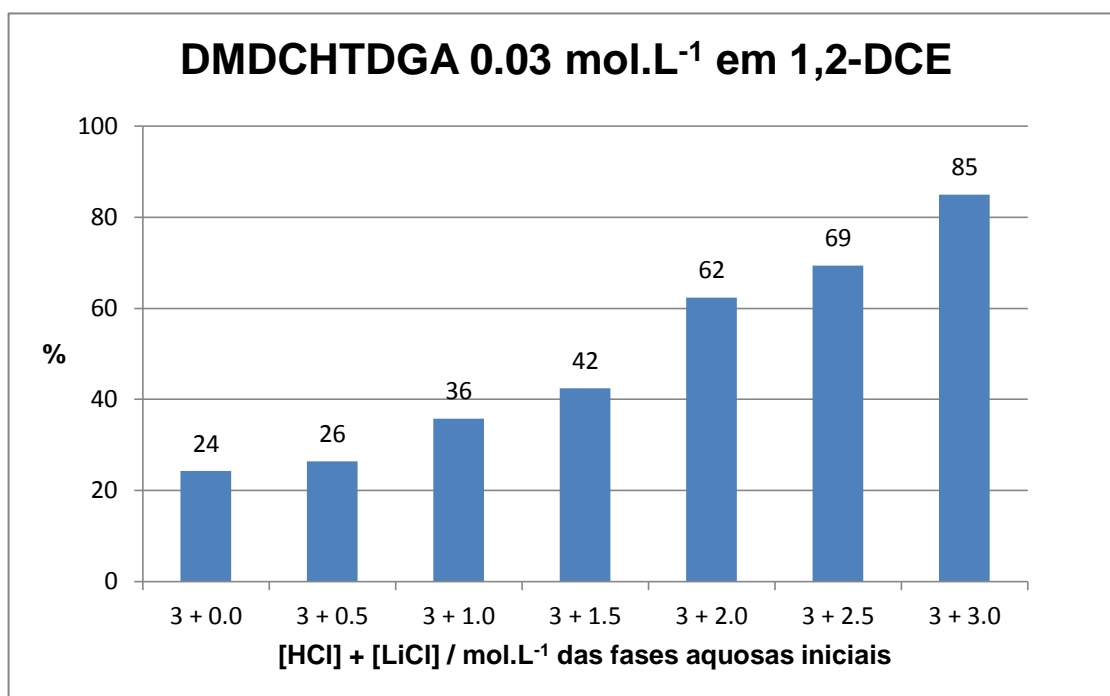


Figura 14: Percentagens de extração de fases aquosas iniciais com $100 \text{ mg.L}^{-1} \text{ Pt(IV)}$ em $3 \text{ mol.L}^{-1} \text{ H}^+$, tendo-se feito variar a concentração de $[\text{Cl}^-]$ entre 3 e 6 mol.L^{-1} com recurso a LiCl.

Tal como para a DMDDBMA, a percentagem de extração de Pt(IV) da DMDCHTDGA também aumenta com a concentração de Cl^- em solução, como se pode ver na figura 14.

A figura 15 exhibe o logaritmo da constante de distribuição de íons Pt(IV) em função do logaritmo da concentração de Cl^- nas fases aquosas iniciais. À semelhança da DMDDBMA, a DMDCHTDGA também exhibe duas tendências diferentes: uma de um íon de Pt(IV) por cada três íons Cl^- , até 4.5 mol.L^{-1} de Cl^- , e uma de 1:7, de Pt(IV) por Cl^- , respectivamente.

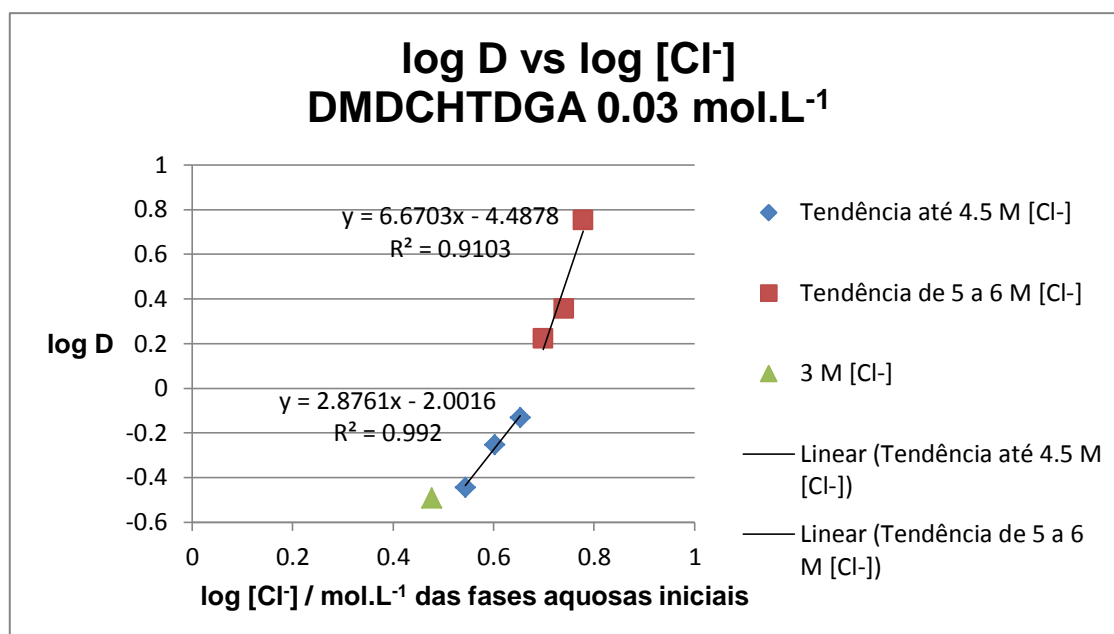


Figura 15: Logaritmo da constante de distribuição de íons Pt (IV) - em soluções de 100 mg.L⁻¹ - em função do logaritmo da concentração de íons Cl⁻, com [H⁺] constante a 3 mol.L⁻¹. A concentração de [Cl⁻] entre 3 e 6 mol.L⁻¹ foi feita com recurso a LiCl.

A interpretação qualitativa sobre os dados apresentados na figura 15 é semelhante ao caso anterior, isto é, a presença de íons Cl⁻, para uma concentração em H⁺ constante, favorece indiscutivelmente a extracção de íons Pt(IV) pela DMDCHTDGA.

Efeito da concentração de extractante na extracção de iões Pt(IV)

- DMDBMA

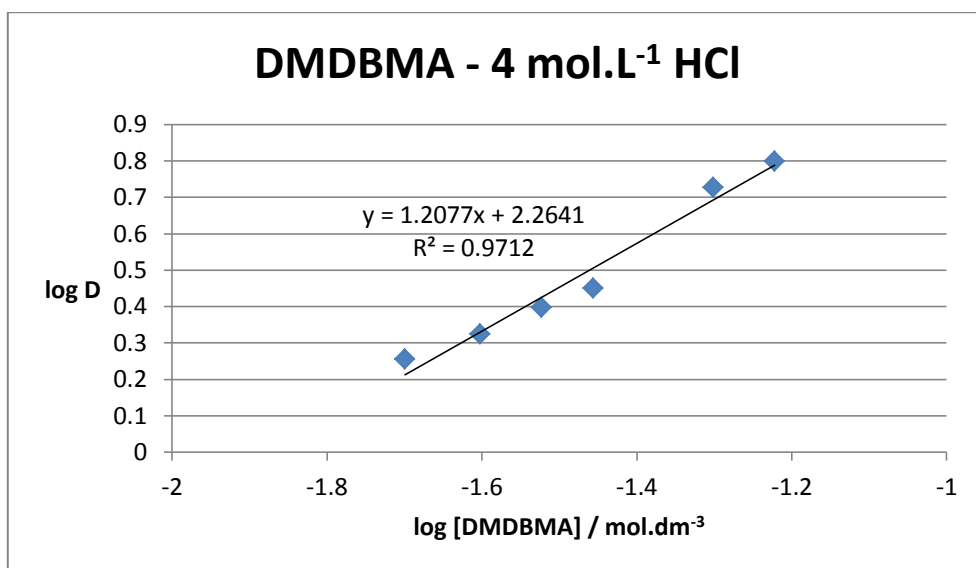


Figura 16: Logaritmo da constante de distribuição de Pt(IV) *versus* logaritmo da concentração de DMDBMA, a partir de fases aquosas iniciais com uma concentração constante de 4 mol.L⁻¹ HCl.

Estes estudos, realizados para fases aquosas carregadas de Pt(IV) com 4 mol.L⁻¹ HCl, revelaram uma relação linear entre o logaritmo da constante de distribuição de iões Pt(IV) e o logaritmo da concentração de DMDBMA. Sendo o declive desta relação próximo de 1, a estequiometria entre extractante e Pt(IV) deverá ser de 1:1.

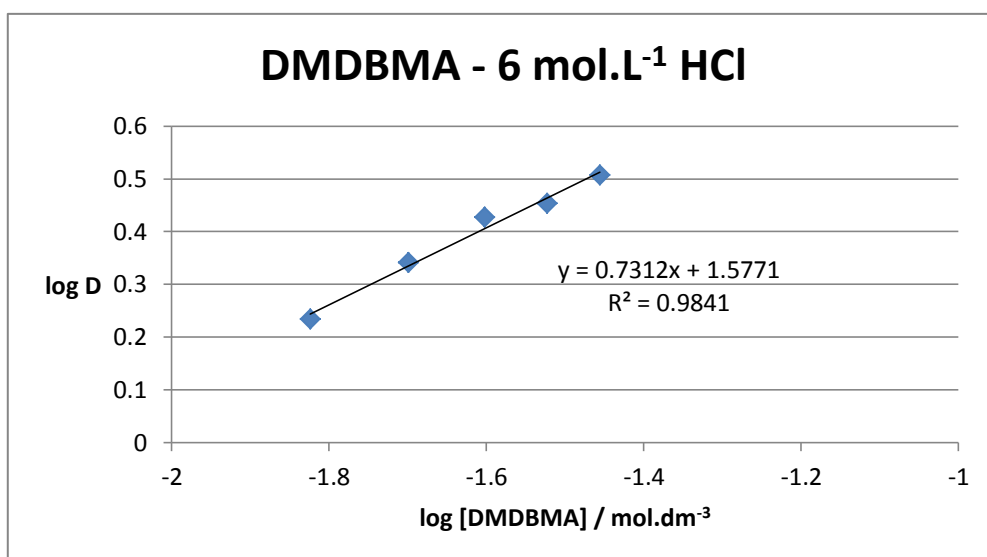


Figura 17: Logaritmo da constante de distribuição de Pt(IV) *versus* logaritmo da concentração de DMDBMA, a partir de fases aquosas iniciais com uma concentração constante de 6 mol.L⁻¹ HCl.

Para fases aquosas com 6 mol.L^{-1} HCl também se obteve uma relação linear, entre os mesmos parâmetros, com um declive próximo de 1, indicando também uma relação estequiométrica de 1:1.

- DMDCHTDGA

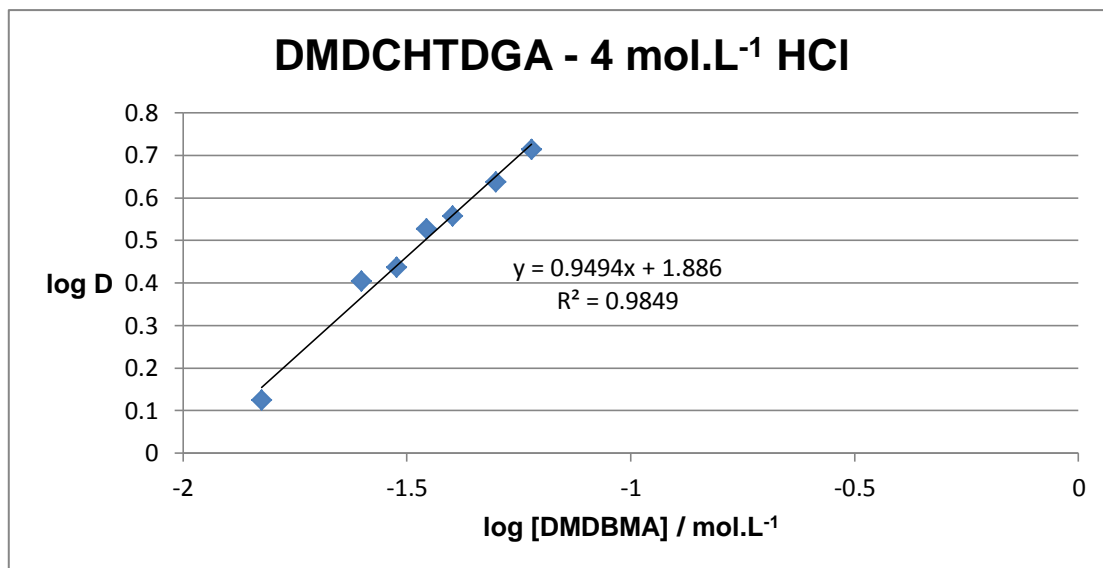


Figura 18: Logaritmo da constante de distribuição de Pt(IV) *versus* logaritmo da concentração de DMDCHTDGA, a partir de fases aquosas iniciais com uma concentração constante de 4 mol.L^{-1} HCl.

Estes estudos, realizados para fases aquosas carregadas de Pt(IV) com 4 mol.L^{-1} HCl, revelaram uma relação linear entre o logaritmo da constante de distribuição de íons Pt(IV) e o logaritmo da concentração de DMDCHTDGA. Como o declive desta relação é próximo de 1, a estequiometria entre extractante e Pt(IV) deverá ser de 1:1 (ver figura 18).

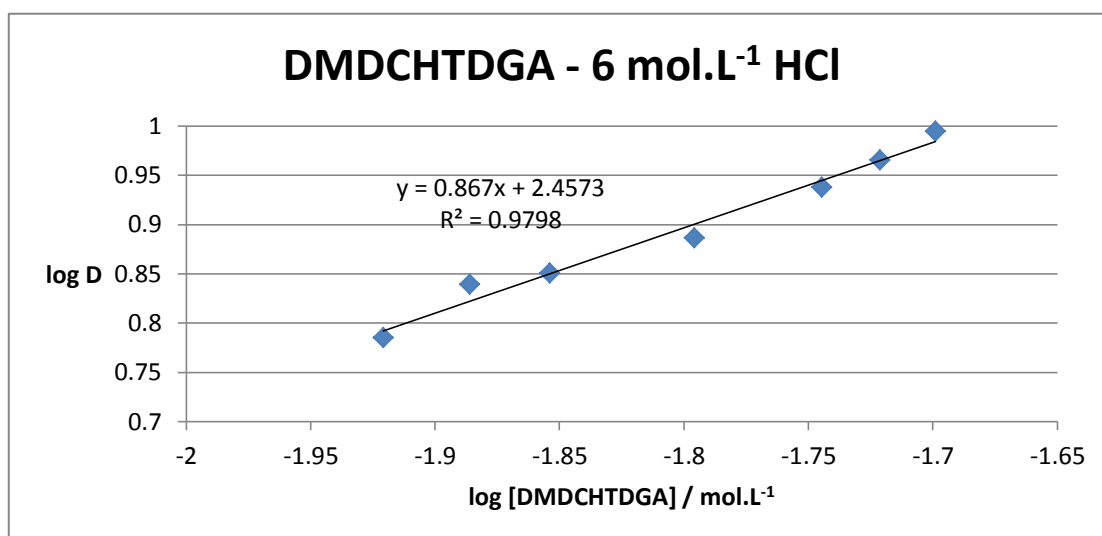


Figura 19: Logaritmo da constante de distribuição de Pt(IV) *versus* logaritmo da concentração de DMDCHTDGA, a partir de fases aquosas iniciais com uma concentração constante de 6 mol.L⁻¹ HCl.

Para fases aquosas com 6 mol.L⁻¹ HCl também se obteve uma relação linear com um declive próximo de 1, indicando também uma relação estequiométrica 1:1 (ver figura 19).

Estudos de UV-Vis de platina(IV) em fases orgânicas

- DMDCHTDGA

Realizaram-se varrimentos de radiação UV-Vis entre 200 e 700 nm a fases orgânicas de DMDCHTDGA frescas, e posteriormente carregadas com Pt(IV) por meio de contactos sucessivos com fases aquosas iniciais carregadas com 500 mg.L⁻¹ de Pt(IV) em 5 e 8 mol.L⁻¹ HCl.

Na figura 20 pode observar-se o resultado do carregamento de uma fase orgânica com 0.05 mol.L⁻¹ de DMDCHTDGA em 1,2-DCE por meio de vários contactos com soluções aquosas iniciais com 500 mg.L⁻¹ de Pt(IV) e 5 mol.L⁻¹ de HCl.

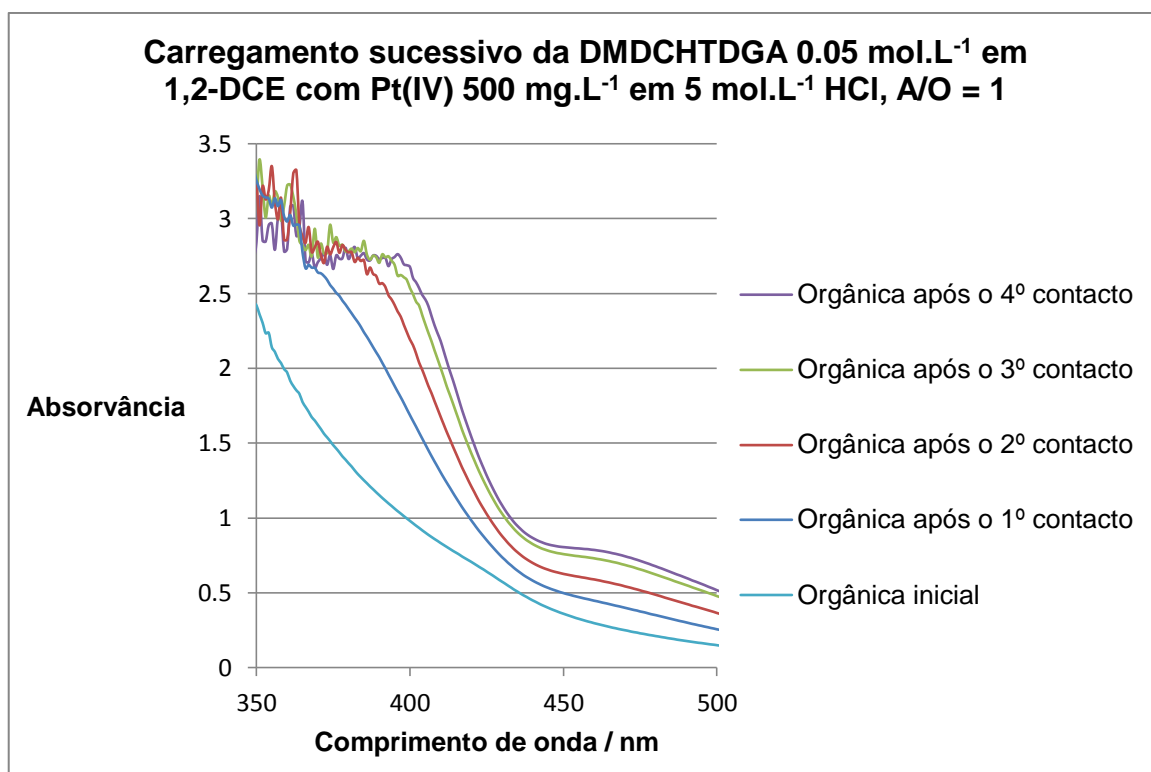


Figura 20: Espectros UV-Vis de uma fase orgânica de DMDCHTDGA 0.05 mol.L^{-1} em 1,2-DCE ao longo de 4 contactos sucessivos com fases aquosas com 500 mg.L^{-1} de Pt(IV) em 5 mol.L^{-1} de HCl.

A 466 nm observa-se um máximo local (obtido por tratamento aritmético) cuja absorvância aumenta após cada contacto. O máximo local de 466 nm é igual em todos os contactos. A concentração de Pt(IV) da fase orgânica após cada contacto foi determinada por EAA, estando as respectivas concentrações de Pt(IV) exibidas na figura a seguir.

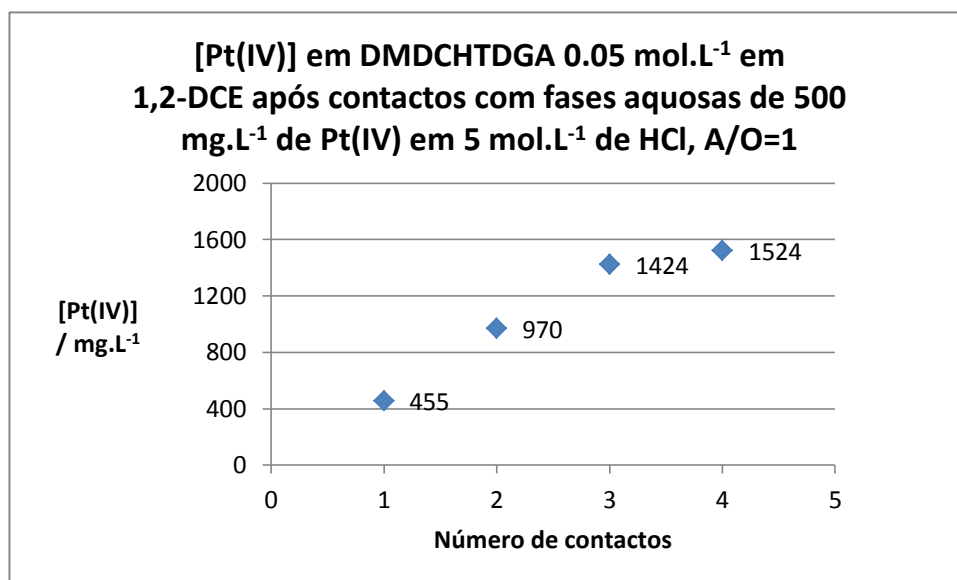


Figura 21: Concentração de Pt(IV) de uma fase orgânica de DMDCHTDGA 0.05 mol.L⁻¹ em 1,2-DCE ao longo de 4 contactos sucessivos com fases aquosas com 500 mg.L⁻¹ de Pt(IV) em 5 mol.L⁻¹ de HCl.

Confirma-se portanto a presença de Pt(IV) na fase orgânica de DMDCHTDGA, e que a absorvância a 466 nm está directamente relacionada com o clorocomplexo $[PtCl_6]^{2-}$ na fase orgânica, à semelhança dos resultados reportados por Belova e colaboradores em [32].

A DMDCHTDGA também foi analisada por UV-Vis após contactos com fases aquosas com 8 mol.L⁻¹ de HCl e 500 mg.L⁻¹ de Pt (IV) em vez de 5 mol.L⁻¹ HCl, tendo-se obtido um comportamento semelhante com um aumento de absorvância após cada contacto a 464-467 nm (os resultados não são apresentados).

- DMDBMA

Realizaram-se os mesmos estudos de varrimento UV-Vis entre 200 e 600 nm a fases orgânicas de DMDBMA frescas e posteriormente carregadas com Pt(IV) por meio de contactos sucessivos com fases aquosas carregadas com 500 mg.L⁻¹ de Pt(IV) em 5 e 8 mol.L⁻¹ de HCl, com razões de fase sucessivamente maiores. Recorreu-se ao método da variação nas razões de

volumes de fase por várias razões: a deterioração da capacidade de extracção da DMDBMA e dificuldades em observar a banda de absorvância da Pt(IV) mesmo após extracções sucessivas de fase aquosa com concentrações de 200 mg.L⁻¹, e posteriormente com 500 mg.L⁻¹, de Pt(IV) em carregamentos sucessivos com A/O = 1 constante, e finalmente uma absorvância muito elevada por parte da DMDBMA na zona de absorvância da Pt(IV), dificultando a resolução dos máximos de absorvância registados.

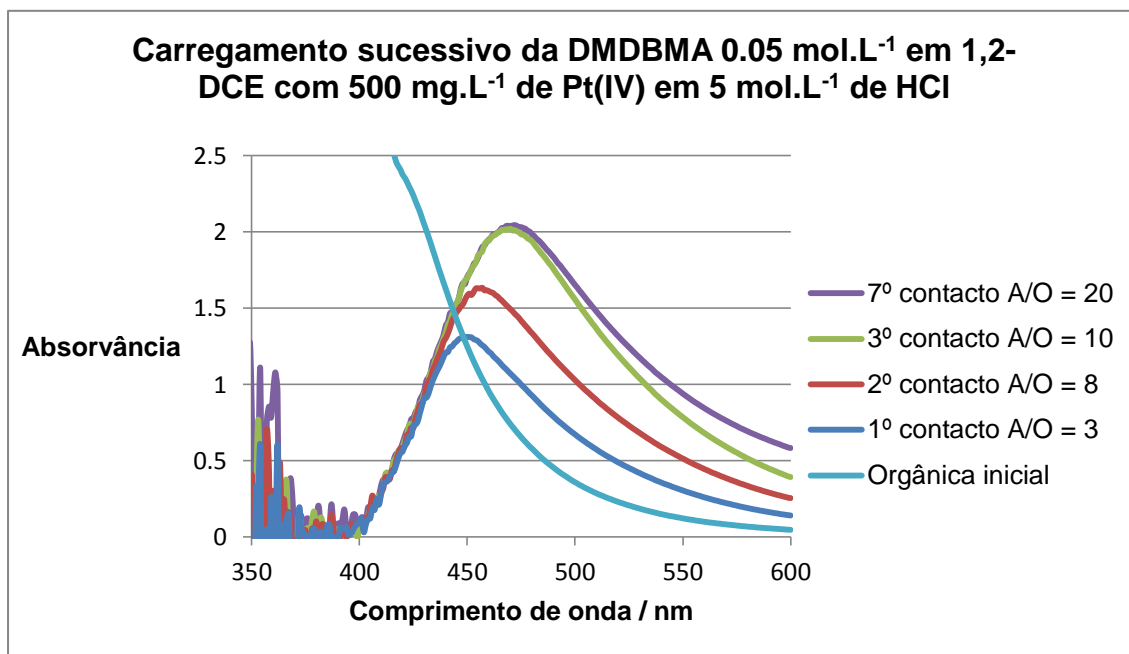


Figura 22: Espectros UV-Vis de uma fase orgânica de DMDBMA 0.05 mol.L⁻¹ em 1,2-DCE ao longo de 7 contactos com fases aquosas com 500 mg.L⁻¹ de Pt(IV) em 5 mol.L⁻¹ de HCl.

Contacto	Máximo de absorvância / nm
1º - A/O = 3	448
2º - A/O = 8	457
3º - A/O = 10	470
7º - A/O = 20	472

Tabela 5: Máximos de absorvância registados para cada contacto apresentado na figura 22.

Observa-se um desvio progressivo do máximo de absorção por cada contacto realizado com a fase aquosa de carregamento de 448 a 472 nm, o

que parece indicar a presença de mais do que uma espécie de platina em solução. À primeira vista, as espécies de platina presentes parecem variar com a concentração da mesma.

No entanto, os dados indicam que a espécie $[\text{PtCl}_6]^{2-}$ deverá estar presente, pois o máximo de absorvância ronda os valores obtidos para as soluções de DMDCHTDGA.

Ensaio de reutilização dos solventes para recuperação de platina(IV)

- DMDBMA

Nos ensaios de reutilização verificou-se que a DMDBMA perde capacidade de extracção inicialmente - de 84 para 74 % - com tendência para estabilizar entre 71 e 76 % de extracção de Pt(IV). Quanto ao *stripping* verifica-se uma perda progressiva da capacidade de libertação de Pt(IV) de 96 % no primeiro ciclo para 20 % no quinto. Verifica-se portanto uma acumulação de Pt(IV) na fase orgânica, sendo a concentração final de Pt(IV) no extractante ao fim dos 5 ciclos de reutilização de 196 mg.L^{-1} .

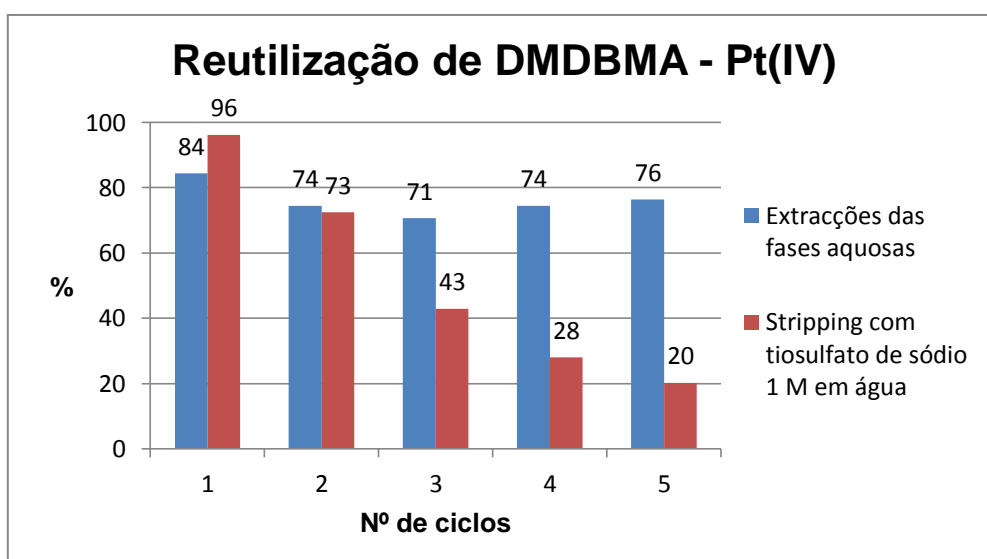


Figura 10: Ciclos de reutilização de DMDBMA com extracção de 100 mg.L^{-1} de Pt(IV) de uma solução aquosa de 7 mol.L^{-1} HCl com uma solução orgânica de 0.05 mol.L^{-1} de DMDBMA em 1,2-DCE e *stripping* das fases orgânicas resultantes com tiosulfato de sódio 1 mol.L^{-1} em água desionizada.

- DMDCHTDGA

Em ensaios de reutilização a DMDCHTDGA extrai Pt(IV) em percentagens decrescentes de 95 a 92 %; no entanto, a diminuição é menor que 5 %, podendo ser atribuída a erro experimental. O *stripping* apresentou um comportamento invulgar, aumentando do primeiro para o terceiro ciclo de 61 para 83%. Do terceiro ao quinto ciclo o *stripping* mantém-se relativamente constante, diminuindo apenas 5 % (78 % de reextracção) o que ainda pode ser atribuído a erro experimental.

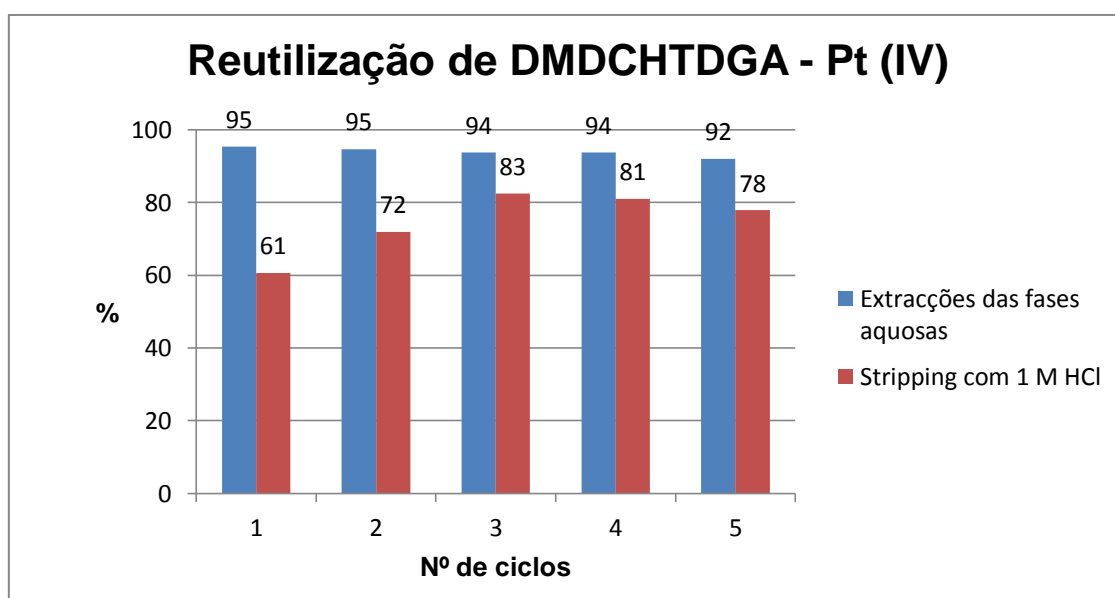


Figura 11: Ciclos de reutilização de DMDCHTDGA com extracção de 100 mg.L⁻¹ de Pt(IV) de uma solução aquosa de 8 mol.L⁻¹ HCl com uma solução orgânica de 0.05 mol.L⁻¹ de DMDCHTDGA em 1,2-DCE e *stripping* das fases orgânicas resultantes com 1 mol.L⁻¹ HCl.

Extracção por solventes de platina(IV) e paládio(II) em diferentes diluentes

Sabe-se que a indústria evita o uso de solventes halogenados por questões ambientais e económicas, pelo que se decidiu explorar a possibilidade de usar a DMDCHTDGA e a DMDBMA em diferentes diluentes.

- Platina(IV)

Os resultados da extracção obtidos para a DMDCHTDGA quando dissolvida em diferentes diluentes pode ser observada na tabela a seguir.

Extracção (%) de Pt(IV) com DMDCHTDGA 0.05 mol.L ⁻¹					
[HCl] / mol.L ⁻¹	2	4	5	6	8
1,2-DCE	-	-	97	99	99
tolueno	69	78	-	78	63
<i>p</i> -xileno	66	84	-	87	56
75 % de Varsol80 [®] e 25% tolueno	58	74	-	87	50

Tabela 6: Extracção de fases aquosas iniciais com 100 mg.L⁻¹ de Pt(IV) e acidez variável com o extractante DMDCHTDGA 0,05 mol.L⁻¹ em diferentes diluentes, (-) – ensaios não realizados.

Escolheram-se diluentes como o tolueno, o *p*-xileno e Varsol80[®], por serem diluentes comerciais não-halogenados comuns.

Na tabela 6 e 7 foram feitas misturas de Varsol80[®] com as percentagens menores possíveis de tolueno numa tentativa de solubilizar a DMDCHTDGA em Varsol80[®] (que foi bem sucedida).

No caso da DMDCHTDGA, de entre os diluentes não halogenados, a extracção de Pt(IV) mais eficiente na gama de acidez testada foi para extracções em *p*-xileno. O máximo de extracção obtida para este solvente foi de ~87 % a 6 mol.L⁻¹ HCl. No entanto, o *stripping* de Pt(IV) com 1 mol.L⁻¹ HCl não foi eficaz, tendo-se obtido um máximo de apenas 7 %.

Os resultados de extracção obtidos para a DMDBMA estão descritos na tabela a seguir.

Extracção (%) de Pt(IV) com DMDBMA 0.05 mol.L ⁻¹					
[HCl] / mol.L ⁻¹	2	4	5	6	8
1,2-DCE	-	85	99	91	87
tolueno	59	50	-	52	54
<i>p</i> -xileno	60	53	-	54	57
65 % de Varsol80 [®] e 35% tolueno	51	33	-	37	34
75 % de Varsol80 [®] e 25% tolueno	58	74	-	88	50

Tabela 7: Extracção de fases aquosas iniciais com 100 mg.L⁻¹ de Pt(IV) e acidez variável com o extractante DMDBMA 0,05 mol.L⁻¹ em diferentes diluentes.

Quanto à DMDBMA a extracção de Pt(IV) mais eficaz foi para a mistura de 75 % de Varsol80[®] e 25 % de tolueno, com um valor de 88 % de extracção. No entanto, verificou-se em todos os casos que o *stripping* de Pt(IV) destas fases orgânicas com tiosulfato de sódio ou com HCl, ambos com a concentração de 1 mol.L⁻¹, não foram eficazes, atingindo-se um máximo de 20% no melhor dos casos (mistura de 65 % de Varsol80[®] e 35% de tolueno).

- Paládio(II)

Quanto à extracção de Pd(II) com a DMDCHTDGA, verificou-se que a DMDCHTDGA consegue extrair Pd(II) eficientemente com todos os diluentes usados.

Extracção (%) de Pd(II) com DMDCHTDGA 0.05 mol.L⁻¹		
[HCl] / mol.L⁻¹	4	6
1,2-DCE	100	99
tolueno	99	>90
Solvesso 150[®]	100	98
Shellsol D70[®]	99	94
Varsol80[®]	100	99
Escaid 100[®]	99	99
Escaid 110[®]	98	96
Queroseno	99	96

Tabela 8: Extracção de fases aquosas iniciais com 100 mg.L⁻¹ de Pd(II) e acidez variável com o extractante DMDCHTDGA 0,05 mol.L⁻¹ em diferentes diluentes.

Não foram realizados estudos de extracção de Pd(II) pela DMDBMA em diferentes diluentes. Tendo em vista o objectivo de obter um composto com uma eventual aplicação industrial, as baixas percentagens de extracção de Pd(II) em 1,2-DCE e a diminuição da extracção de Pt(IV) pela DMDBMA, nos primeiros ciclos de reutilização, foram resultados não muito animadores; assim, decidiu-se completar os estudos de extracção por solventes envolvendo este composto somente em 1,2-DCE.

Isotérmicas de carregamento

- DMDBMA em 1,2-DCE

- Platina(IV)

Foram feitas várias isotérmicas de carregamento de Pt(IV) pela DMDBMA recorrendo a dois métodos distintos.

O primeiro método de variação da razão de fases pressupõe contactos de uma mesma solução aquosa inicial, incrementando sucessivamente a razão de volumes – $\frac{\text{volume de fase aquosa inicial}}{\text{volume de fase orgânica}}$ –, em cada contacto posterior, com uma nova amostra da mesma fase orgânica a carregar.

Nesta primeira aproximação obteve-se a isotérmica representada na figura 25.

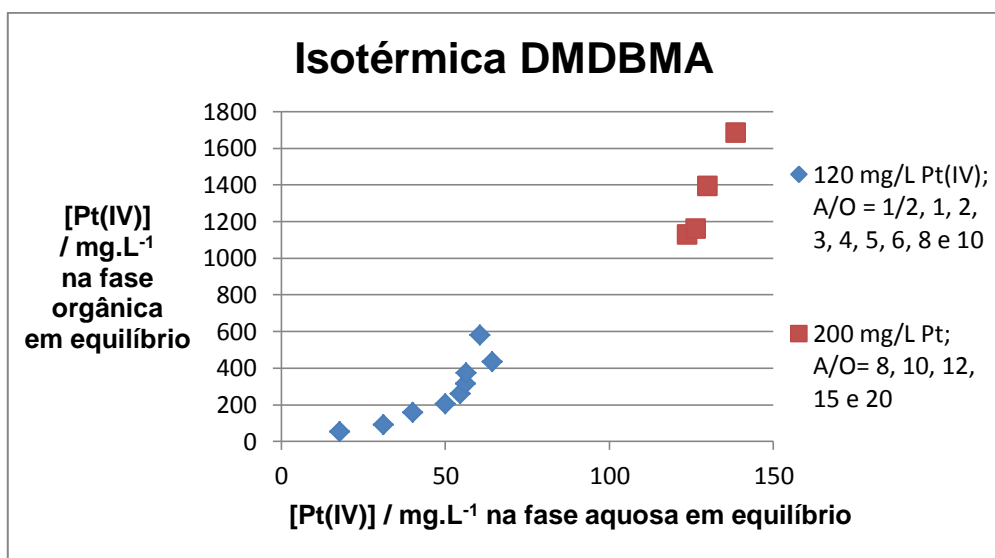


Figura 25: Isotérmica de carregamento de Pt(IV) pela DMDBMA 0.05 mol.L⁻¹ em 1,2-DCE, obtida pelo método de variação de razão de fases. Primeiros nove pontos a azul: fase aquosa inicial com [Pt(IV)] = 120 mg.L⁻¹, 5 mol.L⁻¹ HCl. A vermelho: fase aquosa inicial com 200 mg.L⁻¹, 5 mol.L⁻¹ HCl.

A concentração máxima obtida de Pt(IV) foi de 1685 mg.L⁻¹, não tendo sido obtida a saturação do solvente por este método.

O segundo método consiste no carregamento sucessivo de uma só amostra de fase orgânica com várias amostras de uma mesma fase aquosa sem variar a razão de fases.

Estes ensaios devem ser realizados o mais rapidamente possível ao longo de um dia, pois existe erro associado à evaporação de solvente ($\pm 8\%$).

Por este método obteve-se a isotérmica representada a seguir.

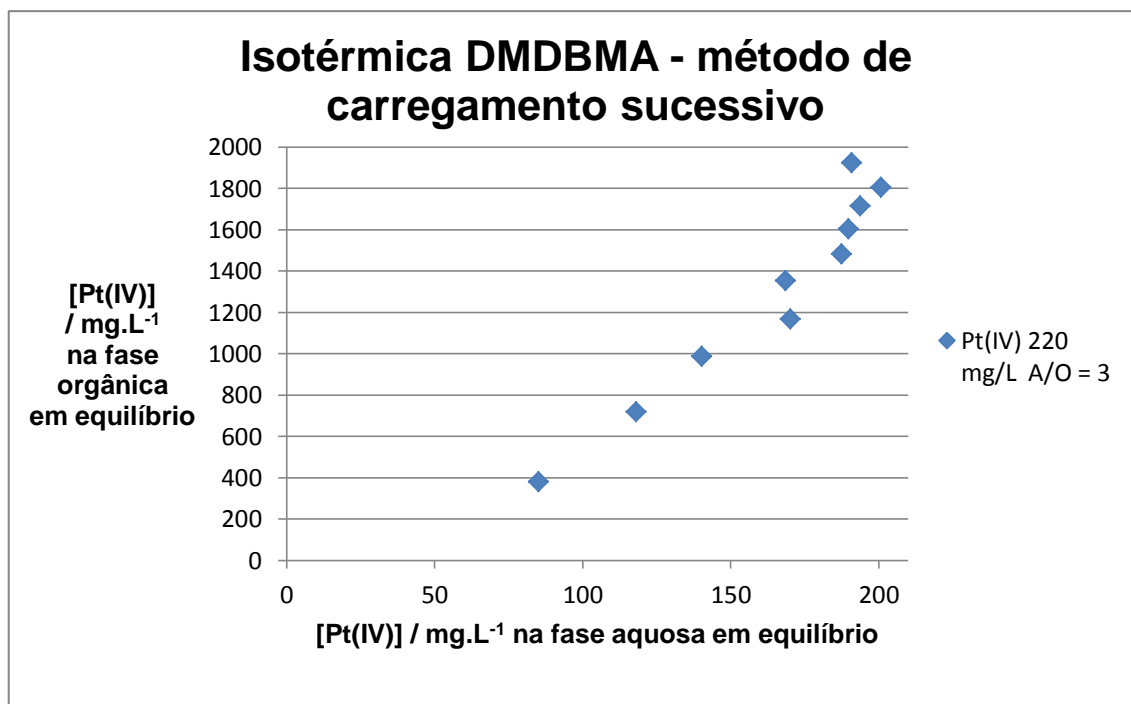


Figura 26: Isotérmica de carregamento de Pt(IV) pela DMDBMA 0.05 mol.L⁻¹ em 1,2-DCE, obtida pelo método de carregamento sucessivo. Fase aquosa inicial com [Pt(IV)] = 220 mg.L⁻¹, 5 mol.L⁻¹ HCl, com A/O = 3.

Também não foi possível obter a saturação da DMDBMA com Pt(IV) neste caso. O carregamento máximo da DMDBMA obtido por este método foi de 1923 mg.L⁻¹.

- DMDCHTDGA em 1,2-DCE

- Platina(IV)

Realizaram-se ensaios de carregamento de Pt(IV) nas seguintes proporções de volume de fase orgânica para fase aquosa carregada: 0.5:1, 1:1, 1:2, 1:3, 1:4, 1:5, 1:6, 1:8, 1:10. Os ensaios conduziram à isotérmica de equilíbrio representada a seguir. A figura 27 mostra que a DMDCHTDGA ainda não atingiu a sua capacidade máxima de carga para a Pt(IV).

O valor de concentração de Pt(IV) máximo registado para este composto foi de 1198 mg.L^{-1} , para uma proporção de fase orgânica para fase aquosa inicial de 1:10.

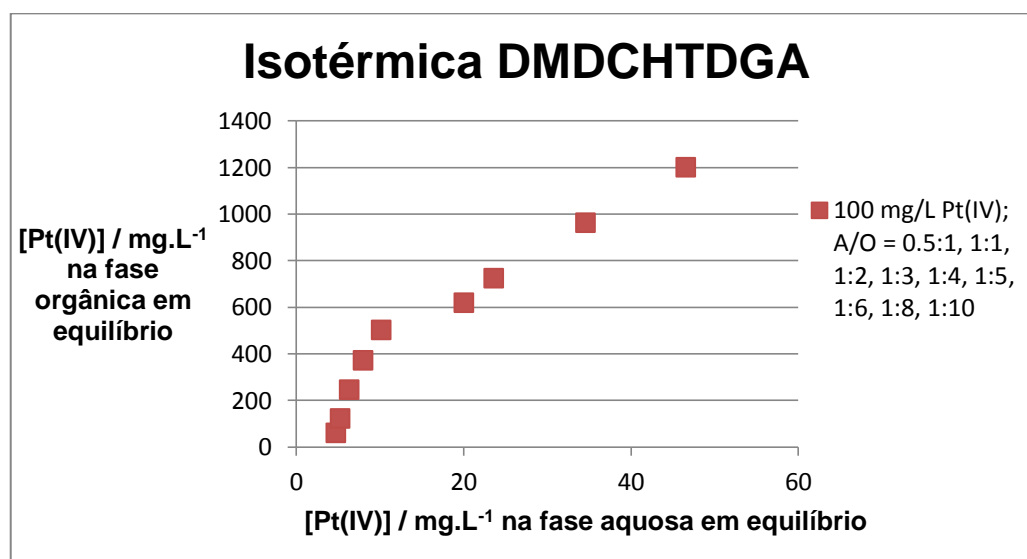


Figura 27: Extração de soluções aquosas de 100 mg.L^{-1} de Pt(IV) em 8 mol.L^{-1} HCl com soluções orgânicas de 0.05 mol.L^{-1} DMDCHTDGA em 1,2-DCE, com variação da proporção de volume de fase orgânica para fase aquosa inicial.

Os ensaios efectuados por carregamento sucessivo conduziram à isotérmica de extração de Pt(IV) representada na figura 28. Pode observar-se que a DMDCHTDGA ainda não atingiu um patamar máximo de extração, já que a concentração de Pt(IV) na fase orgânica aumenta sem tender para um valor constante. O valor de concentração máximo registado para este composto por este método foi de 1653 mg.L^{-1} , para uma concentração de 0.02 mol.L^{-1} .

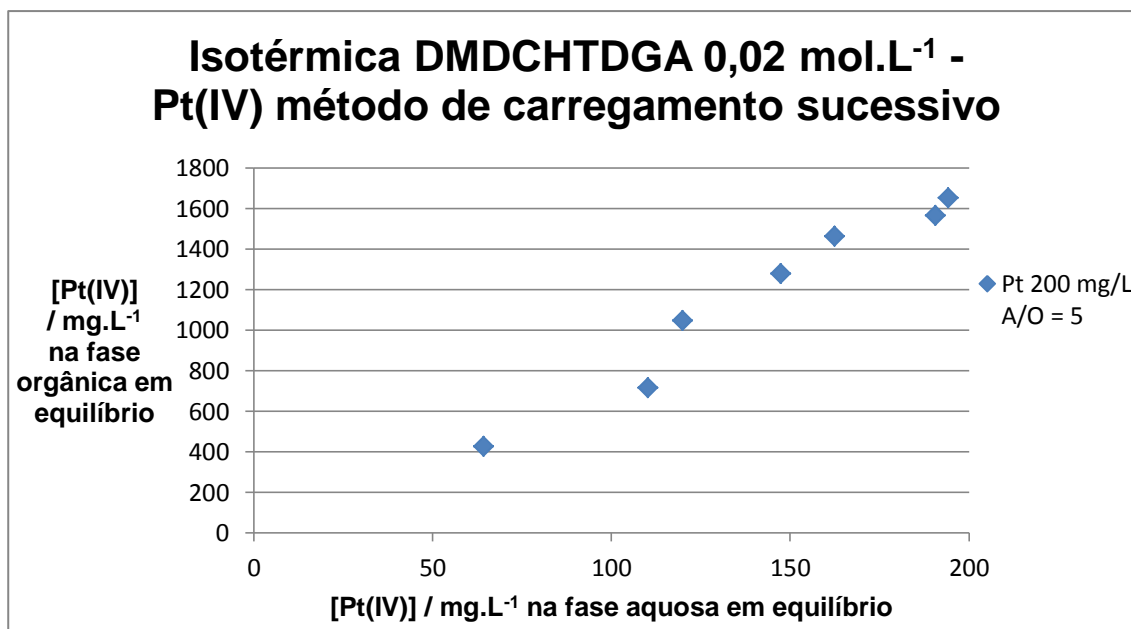


Figura 28: Isotérmica de equilíbrio de extracção de Pt(IV) por DMDCHTDGA 0.02 mol.L⁻¹ em 1,2-DCE, com concentração de 8 mol.L⁻¹ HCl constante nas fases aquosas iniciais.

- DMDCHTDGA em tolueno

- Paládio(II), ródio(III) e cobre(II)

A partir de estudos de selectividade realizados (ver secção de estudos de selectividade) foram feitas isotérmicas de extracção de Pd(II) a partir de soluções aquosas com mistura de metais.

A DMDCHTDGA foi carregada pelo método de carregamento sucessivo com uma solução de Pd(II) 100 mg.L⁻¹, Rh(III) 100 mg.L⁻¹ e Cu(II) 3000 mg.L⁻¹.

O uso de tolueno foi resultante de um esforço realizado para tornar o uso do solvente mais ambientalmente amigável. A concentração usada da DMDCHTDGA de 0.02 mol.L⁻¹ resulta de uma optimização realizada no âmbito dos estudos de selectividade (ver selectividade da DMDCHTDGA para paládio(II) em soluções complexas). A concentração de HCl usada foi de 5 mol.L⁻¹ HCl de acordo com as soluções de lixiviação (na altura em desenvolvimento) a serem usadas ^[18]. No caso da figura 29, usou-se Pd(II), Rh(III) e Cu(II) de modo a verificar a capacidade de carga em Pd(II) da DMDCHTDGA numa mistura de lixiviação protótipo, com a presença de

grandes quantidades de Cu(II). No terceiro contacto a solução perde capacidade de carga para o Pd(II), verificando-se um carregamento da fase aquosa inicial em vez da fase orgânica.

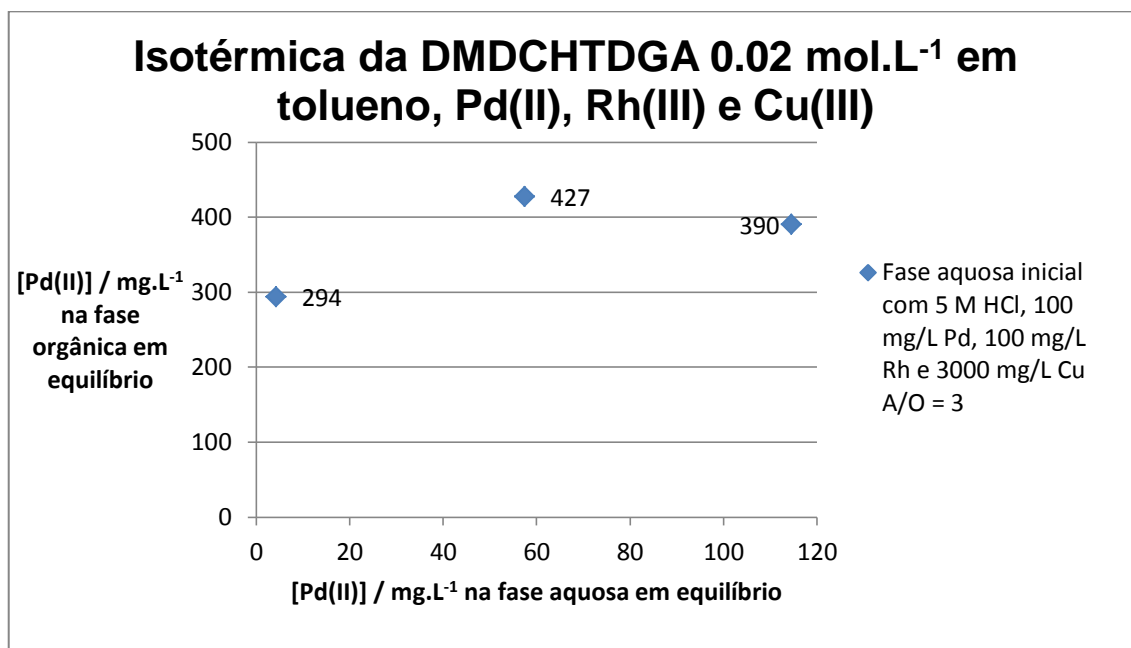


Figura 29: Isotérmica de carregamento da DMDCHTDGA 0.02 mol.L⁻¹ em tolueno para Pd(II). Fase aquosa inicial com 100 mg.L⁻¹ Pd(II), 100 mg.L⁻¹ de Rh e 3000 mg.L⁻¹ de Cu em 5 mol.L⁻¹ HCl, três contactos com A/O = 3.

A capacidade de carga máxima de Pd(II) da DMDCHTDGA 0.02 mol.L⁻¹ em tolueno foi de 427 mg.L⁻¹, obtida ao fim de dois contactos.

- Paládio(II)

Também foram realizadas isotérmicas com soluções contendo somente Pd(II), usando o método de carregamento sucessivo.

Obtiveram-se máximos de concentração em Pd(II) consideravelmente mais baixos que em 1,2-DCE. O máximo atingido foi de 692 mg.L⁻¹ de Pd(II) a partir da solução de HCl 4mol.L⁻¹.

A 6 mol.L⁻¹ HCl foi de 256 mg.L⁻¹ de Pd(II) (ver figuras 30 e 31).

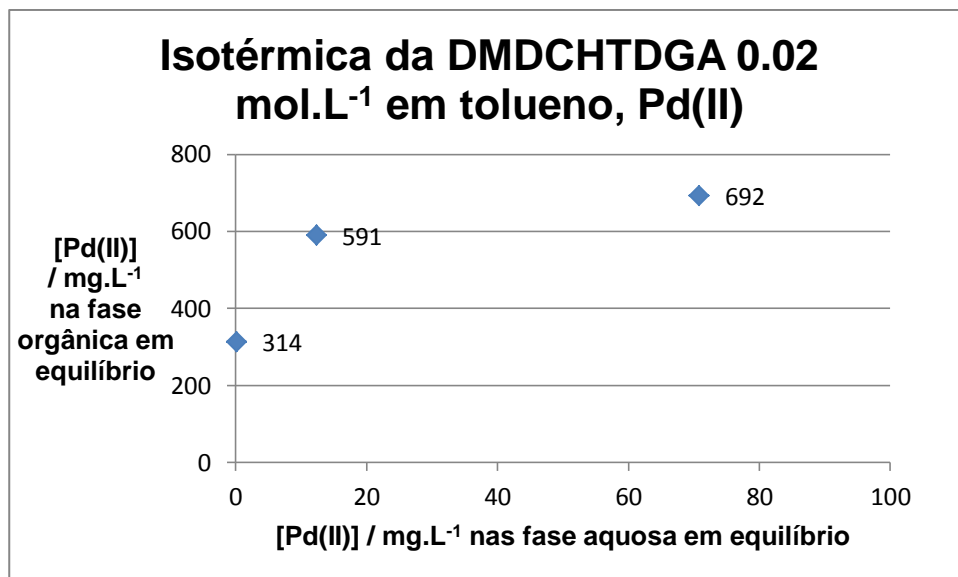


Figura 30: Isotérmica de carregamento da DMDCHTDGA 0.02 mol.L⁻¹ em tolueno para Pd(II). Fase aquosa inicial com 100 mg.L⁻¹ Pd(II) em 4 mol.L⁻¹ HCl, três contactos sucessivos de carregamento da fase orgânica com A/O = 3.

Na figura 31 verifica-se que, após o primeiro contacto, a DMDCHTDGA perde a propriedade de reter Pd(II). A cada contacto após o primeiro observa-se que a DMDCHTDGA passa a carregar as fases aquosas iniciais de contacto, isto é, a fase orgânica perde Pd(II) e a fase aquosa inicial recebe Pd(II).

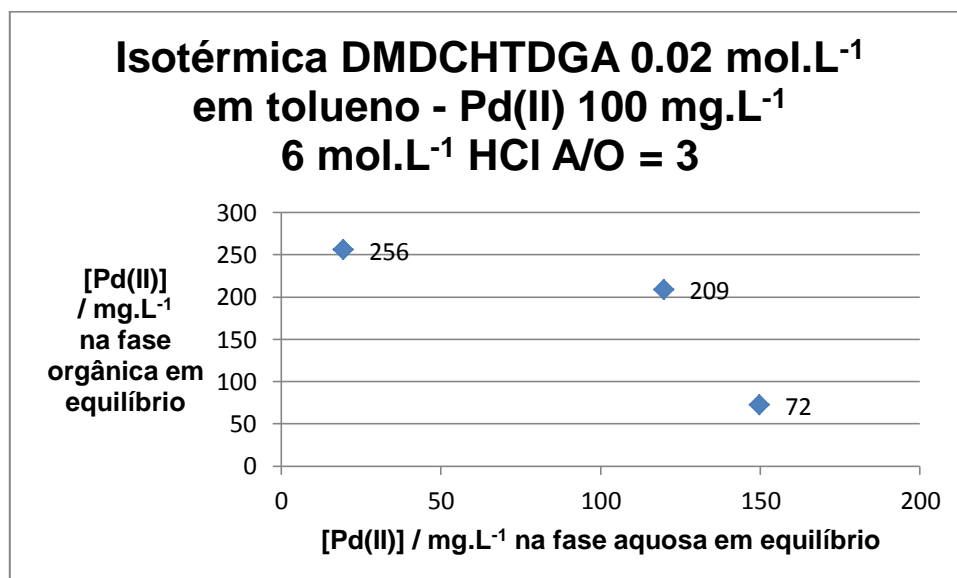


Figura 31: Isotérmica de carregamento da DMDCHTDGA 0.02 mol.L⁻¹ em tolueno em Pd(II). Fase aquosa inicial com 100 mg.L⁻¹ Pd(II), em 6 mol.L⁻¹ HCl com A/O = 3.

A DMDCHTDGA pode efectivamente ser usada em tolueno entre 4 a 5 mol.L⁻¹ HCl e ainda reter uma porção razoável de Pd(II), mesmo em soluções com misturas de metais.

Estudos de selectividade

- Extracção por solventes de misturas de platina(IV), paládio(II) e outros metais para a DMDCHTDGA

Exibem-se em seguida diversas tabelas de resultados de extracção e *stripping* para diferentes misturas metálicas.

1. Platina(IV) e paládio(II)

Verificou-se nas análises preliminares de ICP que a DMDCHTDGA usada estava contaminada com Pt(IV) – a fase orgânica usada neste ensaio já tinha sido reutilizada anteriormente – já que após um *stripping* de 99 % de Pt(IV) com 1 mol.L⁻¹ HCl (99 % de acordo com o seu conteúdo na fase aquosa inicial), obtiveram-se mesmo assim 69 mg.L⁻¹ de Pt(IV) no *stripping* seguinte com 0.1 mol.L⁻¹ de tioureia em 1 mol.L⁻¹ HCl para a remoção de Pd(II) (ver tabela 9).

DMDCHTDGA (reutilizada) 0.05 mol.L ⁻¹ em 1,2-DCE		Pt(IV)	Pd(II)
% de extracção		99	99
% de <i>stripping</i>	HCl 1 mol.L ⁻¹	99	0
	tioureia 0.1 mol.L ⁻¹ em 1 mol.L ⁻¹ HCl	69 mg.L ⁻¹ - obtidos	110

Tabela 9: Extracção e *stripping* de Pt(IV) e Pd(II) de fases orgânicas de DMDCHTDGA 0.05 mol.L⁻¹ em 1,2-DCE carregadas com uma fase aquosa inicial com 8 mol.L⁻¹ HCl e 100 mg.L⁻¹ de Pt(IV) e Pd(II).

Os ensaios de extracção e *stripping* com DMDCHTDGA fresca (ver tabela 10) confirmam que a fase orgânica inicial estava contaminada com Pt(IV), pois

não se voltaram a verificar valores de *stripping* anómalos. No entanto, verificou-se que permaneciam 23 % de Pt(IV) na fase orgânica após *stripping* com 1 mol.L⁻¹ HCl. Tendo em conta que o *stripping* com tioureia remove quase todo o Pd(II) (94 %) e também remove alguma Pt(IV) decidiu-se fazer um passo de *stripping* com tioureia adicional para verificar se seria possível remover a Pt(IV) restante na solução orgânica (cerca de 9 mg.L⁻¹), o que infelizmente não funcionou, tendo-se removido apenas 1 % da Pt(IV) presente. Apresentam-se os resultados na tabela 10.

DMDCHTDGA (fresca) 0.05 mol.L ⁻¹ em 1,2-DCE		Pt(IV)	Pd(II)
% de extracção		100	100
% de <i>stripping</i>	HCl 1 mol.L ⁻¹	77	0
	tioureia 0.1 mol.L ⁻¹ em 1 mol.L ⁻¹ HCl - 1ª vez	57 (14 mg.L ⁻¹)	94
	tioureia 0.1 mol.L ⁻¹ em 1 mol.L ⁻¹ HCl - 2ª vez	1	0

Tabela 10: Extracção e *stripping* de Pt(IV) e Pd(II) de fases orgânicas de DMDCHTDGA 0.05 mol.L⁻¹ em 1,2-DCE carregadas com uma fase aquosa inicial com 8 mol.L⁻¹ HCl e 100 mg.L⁻¹ de Pt(IV) e Pd(II).

2. Platina(IV), paládio(II) e ródio(III)

DMDCHTDGA 0.05 mol.L ⁻¹ em 1,2-DCE		Pt(IV)	Pd(II)	Rh(III)
% de extracção		99	99	7
% de <i>stripping</i>	HCl 1 mol.L ⁻¹	102	0	6
	tioureia 0.1 mol.L ⁻¹ em 1 mol.L ⁻¹ de HCl	69 mg.L ⁻¹ - obtidos	102	4

Tabela 11: Extracção e *stripping* de Pt(IV), Pd(II) e Rh(III) de fases orgânicas de DMDCHTDGA 0.05 mol.L⁻¹ em 1,2-DCE carregadas com uma fase aquosa inicial com 8 mol.L⁻¹ HCl e 100 mg.L⁻¹ de Pt(IV), Pd(II) e Rh(III).

A extracção de Pt(IV) e Pd(II) mantém-se igual face à presença de Rh(III). A extracção de Rh(III) em si é muito baixa (7 %). A fase orgânica inicial possuía contaminação de Pt(IV). Por este motivo obtém-se Pt(IV) adicional na solução de tioureia, mesmo após ter-se removido esta na totalidade com a de HCl. O

stripping de Pd(II) mantém-se normal. O *stripping* de Rh(III) é muito baixo (máximo de 6% com HCl).

3. Platina(IV), paládio(II), ródio(III) e ferro(III)

DMDCHTDGA 0.05 mol.L ⁻¹ em 1,2-DCE		Pt(IV)	Pd(II)	Rh(III)	Fe(III)
% de extracção		99	99	3	100
% de <i>stripping</i>	Água desionizada	101	0	0	85 % (447 mg.L ⁻¹)
	HCl 1 mol.L ⁻¹	6 mg.L ⁻¹ - obtidos	0	0	4 % (3 mg.L ⁻¹)
	tioureia 0.1 mol.L ⁻¹ em 1 mol.L ⁻¹ HCl	62 mg.L ⁻¹ - obtidos	104	0	0

Tabela 12: Extracção e *stripping* de Pt(IV), Pd(II), Rh(III) e Fe(III) de fases orgânicas de DMDCHTDGA 0.05 mol.L⁻¹ em 1,2-DCE carregadas com uma fase aquosa inicial com 8 mol.L⁻¹ HCl e 100 mg.L⁻¹ de Pt(IV), Pd(II), Rh(III) e 500 mg.L⁻¹ de Fe(III).

A extracção de Rh(III) é 4 % menor relativamente ao caso anterior, em parte devido à presença de muitos iões metálicos em solução, em particular o Fe(III), que se encontra numa concentração superior à dos restantes iões. No entanto, a percentagem de extracção é tão baixa que todas as variações de percentagem de extracção apresentadas terão uma forte influência do erro experimental associado (± 5 %).

O *stripping* de Rh(III) é praticamente nulo para todos os agentes de *stripping* testados.

Foi efectuada uma lavagem com água desionizada para tentar remover em primeiro lugar o Fe(III) presente, sabendo que, no entanto, resultados anteriores mostravam que a água desionizada era capaz de remover iões Pt(IV) da fase orgânica de DMDCHTDGA. Infelizmente o *stripping* com água desionizada provou não ser suficientemente selectivo para o Fe(III) em detrimento da Pt(IV), tendo-se obtido uma mistura de Fe(III) e Pt(IV) na fase aquosa após *stripping* (ver tabela 12). É importante notar neste ponto que a fase orgânica inicial usada tinha uma contaminação de Pt(IV). Considerando que o *stripping* de Pt(IV) com água desionizada sem a presença de

contaminações fica a cerca de 67 % é provável que o comportamento desta mistura, livre de contaminações, seja semelhante, ou seja, cerca de 67 % de *stripping* de Pt(IV) para 85 % de *stripping* de Fe(III). O comportamento do Pd(II) não é afectado pela presença dos restantes metais.

É interessante notar que o *stripping* de Pt(IV) com HCl 1 mol.L⁻¹ torna-se muito ineficiente após o *stripping* com água desionizada, e que o *stripping* com tioureia é mais eficiente do que com HCl nesta sequência de passos de *stripping* (ver tabela 12).

Acidentalmente efectuou-se um ensaio em que não foi realizada a lavagem com água desionizada. A fase orgânica usada era a mesma, apresentando contaminação com Pt(IV). Verificou-se que o *stripping* com HCl é (comparativamente ao da água desionizada) mais selectivo para a Pt(IV) do que para o Fe(III) (ver tabela 13). O *stripping* de Fe(III) diminuiu para 50 %, ao passo que o *stripping* de Pt(IV) manteve-se.

Será possível então aproveitar a maior selectividade do HCl para o *stripping* da Pt(IV) para concentrar a mesma, apesar do Fe(III) que se vai acumulando na fase orgânica, ou seja, poderão ser efectuados ciclos de extracção e *stripping* sucessivos, usando para o *stripping* HCl 1M.

DMDCHTDGA 0.05 mol.L ⁻¹ em 1,2-DCE sem lavagem com água desionizada		Pt(IV)	Pd(II)	Rh(III)	Fe(III)
% de extracção		99	99	6	100
% de <i>stripping</i>	HCl 1 mol.L ⁻¹	100	1	0	50 % (261 mg.L ⁻¹)
	tioureia 0.1 mol.L ⁻¹ em 1 mol.L ⁻¹ HCl	61 mg.L ⁻¹ – obtidos	102	0	1

Tabela 13: Extracção e *stripping* de Pt(IV), Pd(II), Rh(III) e Fe(III) de fases orgânicas de DMDCHTDGA 0.05 mol.L⁻¹ em 1,2-DCE carregadas com uma fase aquosa inicial com 8 mol.L⁻¹ HCl e 100 mg.L⁻¹ de Pt(IV), Pd(II) e Rh(III) e 500 mg.L⁻¹ de Fe(III).

4. Platina(IV), paládio(II), níquel(II) e zinco(II)

DMDCHTDGA 0.05 mol.L ⁻¹ em 1,2-DCE		Pt(IV)	Pd(II)	Ni(II)	Zn(II)
% de extracção		99	100	-4	79
% de <i>stripping</i>	Água desionizada	90	0	0	108
	HCl 1 mol.L ⁻¹	75	0	0	0
	tioureia 0.1 mol.L ⁻¹ em 1 mol.L ⁻¹	70 mg.L ⁻¹ – obtidos	105	0	0
	HCl				

Tabela 14: Extracção e *stripping* de Pt(IV), Pd(II), Ni(II) e Zn(II) de fases orgânicas de DMDCHTDGA 0.05 mol.L⁻¹ em 1,2-DCE, carregadas com uma fase aquosa inicial com 8 mol.L⁻¹ HCl e 100 mg.L⁻¹ de Pt(IV), Pd(II), Ni(II) e Zn(II).

O comportamento da DMDCHTDGA para Pd(II) e Pt(IV) mantém-se igual. O Ni(II) não é extraído de todo. O Zn(II) é extraído, mas também é removido completamente com água desionizada.

5. Platina(IV), paládio(II), ródio(III), níquel(II) e zinco(II)

DMDCHTDGA 0.05 mol.L ⁻¹ em 1,2-DCE		Pt(IV)	Pd(II)	Rh(III)	Ni(II)	Zn(II)
% de extracção		99	99	0	-5	78
% de <i>stripping</i>	Água desionizada	87	0	0	0	108
	HCl 1 mol.L ⁻¹	46	0	0	0	0
	tioureia 0.1 mol.L ⁻¹ em 1 mol.L ⁻¹ HCl	69 mg.L ⁻¹ - obtidos	101	0	0	0

Tabela 15: Extracção e *stripping* de Pt(IV), Pd(II), Ni(II) e Zn(II) a partir de fases orgânicas de DMDCHTDGA 0.05 mol.L⁻¹ em 1,2-DCE, carregadas com uma fase aquosa inicial com 8 mol.L⁻¹ HCl e 100 mg.L⁻¹ de Pt(IV), Pd(II), Rh(III), Ni(II) e Zn(II).

A extracção e *stripping* de Pt(IV), Pd(II), Ni(II) e Zn(II) mantêm-se inalterados relativamente ao caso anterior. Como anteriormente, a fase orgânica encontrava-se contaminada com Pt(IV). O Rh(III) foi a única diferença notável, tendo a sua extracção baixado para zero.

6. Platina(IV), paládio(II) e alumínio(III)

Procedeu-se à extracção de uma solução aquosa de Pt(IV), Pd(II) e Al(III), e subsequente *stripping* da fase orgânica de DMDCHTDGA resultante. Os resultados são apresentados na tabela a seguir.

DMDCHTDGA 0.05 mol.L ⁻¹ em 1,2-DCE fresca		Pt(IV)	Pd(II)	Al(III)
% de extracção		100	100	19% (90 mg.L ⁻¹)
% de <i>stripping</i>	HCl 1 mol.L ⁻¹	84	0	~1 % (0.72 mg.L ⁻¹)
	tioureia 0.1 mol.L ⁻¹ em 1 mol.L ⁻¹	79	95	0
	HCl			

Tabela 16: Extracção e *stripping* de Pt(IV), Pd(II) e Al(III) de fases orgânicas de DMDCHTDGA 0.05 mol.L⁻¹ em 1,2-DCE, carregadas com uma fase aquosa inicial com 8 mol.L⁻¹ HCl e 100 mg.L⁻¹ de Pt(IV) e Pd(II) e 500 mg.L⁻¹ de Al(III).

A extracção e *stripping* de Pt(IV) e Pd(II) mantiveram os mesmos resultados que para as misturas anteriores, com a excepção de que se usou uma fase orgânica inicial de DMDCHTDGA fresca e, portanto, livre de contaminações.

A extracção de Al(III) é relativamente baixa comparativamente à sua concentração da fase aquosa inicial; no entanto, a quantidade extraída é comparável à concentração de Pt(IV) ou Pd(II) da solução aquosa inicial. O Al(III) não é removido apreciavelmente durante nenhum dos passos de *stripping*, envenenando a DMDCHTDGA.

7. Platina(IV), paládio(II) e cério(III)

Na tabela 17 são apresentados os resultados de extracção e *stripping* de uma fase aquosa contendo Pt(IV), Pd(II) e Ce(III) pela DMDCHTDGA.

DMDCHTDGA 0.05 mol.L ⁻¹ em 1,2-DCE fresca		Pt(IV)	Pd(II)	Ce(III)
% de extracção		99	99	7
% de <i>stripping</i>	HCl 1 mol.L ⁻¹	80	0	1
	tioureia 0.1 mol.L ⁻¹ em 1 mol.L ⁻¹	59	98	0
	HCl			

Tabela 17: Extracção e *stripping* de Pt(IV), Pd(II) e Ce(III) de fases orgânicas de DMDCHTDGA 0.05 mol.L⁻¹ em 1,2-DCE, carregadas com uma fase aquosa inicial com 8 mol.L⁻¹ HCl e 100 mg.L⁻¹ de Pt(IV), Pd(II) e Ce(III).

A extracção e *stripping* de Pt(IV) e Pd(II) prosseguiram sem diferenças relativamente ao comportamento anterior. O Ce(III) é extraído em baixa percentagem, e não é removido por nenhum dos agentes de *stripping* usados.

- Extracção por solventes de misturas de paládio(II) e outros metais pela DMDCHTDGA

Para estas fases aquosas usou-se uma concentração de HCl diferente (5 mol.L⁻¹) das usadas nas misturas anteriores (8 mol.L⁻¹). Ao contrário das misturas aquosas metálicas anteriores as fases aquosas nesta secção não contêm Pt(IV), o que permitiu usar uma concentração de HCl mais próxima das soluções reais de lixiviação – em desenvolvimento na altura no LNEG pelo Doutor Carlos Nogueira ^[18] – já que a DMDCHTDGA extrai Pd(II) independentemente da concentração de HCl.

1. Paládio(II) e alumínio(III)

Procedeu-se à extracção e *stripping* de uma fase aquosa contendo Pd(II) e Al(III) pela DMDCHTDGA. Os resultados são apresentados na tabela a seguir.

DMDCHTDGA 0.05 mol.L ⁻¹ em 1,2-DCE		Pd(II)	Al(III)
% de extracção		100	16 % (87.6 mg.L ⁻¹)
% de <i>stripping</i>	Água desionizada	0	0
	HCl 1 mol.L ⁻¹	0	1
	tioureia 0.1 mol.L ⁻¹ em 1	93	0
	mol.L ⁻¹ HCl		

Tabela 18: Extracção e *stripping* de Pd(II) e Al(III) de fases orgânicas de DMDCHTDGA 0.05 mol.L⁻¹ em 1,2-DCE, carregadas com uma fase aquosa inicial com 5 mol.L⁻¹ HCl e 100 mg.L⁻¹ de Pd(II), e 500 mg.L⁻¹ de Al(III).

Os comportamentos de extracção e *stripping* são semelhantes aos do sistema anterior com Pt(IV), Pd(II) e Al(III). A extracção e *stripping* de Pd(II) são ambas elevadas (100 e 93 %, respectivamente). A extracção de iões Al(III) é baixa (16 %) mas significativa (87,6 mg.L⁻¹ extraídos) devido à maior concentração em solução de Al(III) relativamente aos iões Pd(II).

O *stripping* de Al(III) é praticamente inexistente.

2. Paládio(II) e ferro(III)

DMDCHTDGA 0.05 mol.L ⁻¹ em 1,2-DCE		Pd(II)	Fe(III)
% de extracção		100	99
% de <i>stripping</i>	Água desionizada	0	54 (262 mg.L ⁻¹)
	HCl 1 mol.L ⁻¹	0	0
	tioureia 0.1 mol.L ⁻¹ em 1 mol.L ⁻¹	86	0
	HCl		

Tabela 19: Extracção e *stripping* de Pd(II) e Fe(III) de fases orgânicas de DMDCHTDGA 0.05 mol.L⁻¹ em 1,2-DCE, carregadas com uma fase aquosa inicial com 5 mol.L⁻¹ HCl e 100 mg.L⁻¹ de Pd(II), e 500 mg.L⁻¹ de Fe(III).

A extracção de Pd(II) mantém-se nos 100 %; no entanto, o *stripping* baixa consideravelmente com a presença de somente Fe(III) (de cerca de 93-100 % para 86 %). É também possível tratar-se de um resultado *outliner* uma vez que o *stripping* de Pd(II) mantém-se com condições mais adversas, como no caso seguinte de soluções aquosas iniciais contendo Pd(II), Fe(III) e Al(III). A extracção de Fe(III) é de 99 %. O *stripping* de Fe(III) com água desionizada foi significativamente menor do que em resultados anteriores (54 % em vez dos 85 % anteriores).

3. Paládio(II), alumínio(III) e ferro(III)

DMDCHTDGA 0.05 mol.L ⁻¹ em 1,2-DCE		Pd(II)	Al(III)	Fe(III)
% de extracção		100	12 (64 mg.L ⁻¹)	100
% de <i>stripping</i>	Água desionizada	0	1 (0.4 mg.L ⁻¹)	95 (455 mg.L ⁻¹)
	HCl 1M	0	2	9 (2 mg.L ⁻¹)
	tioureia 0.1 mol.L ⁻¹ em 1 mol.L ⁻¹	97	0	2
	HCl			

Tabela 20: Extracção e *stripping* de Pd(II), Al(III) e Fe(III) de fases orgânicas de DMDCHTDGA 0.05 mol.L⁻¹ em 1,2-DCE, carregadas com uma fase aquosa inicial com 5 mol.L⁻¹ HCl e 100 mg.L⁻¹ de Pd(II), e 500 mg.L⁻¹ de Fe(III) e Al(III).

O comportamento da extracção e *stripping* de Pd(II) é o habitual. O Fe(III) é completamente extraído, e é removido quase na totalidade com água desionizada (95 % de *stripping*), tendo sido 41 % mais eficiente do que no caso anterior. A adição de Al(III) à fase aquosa inicial parece aumentar largamente o *stripping* de Fe(III) com água desionizada.

4. Paládio(II), cério(III), zircónio(IV) e alumínio(III)

Nesta mistura em particular, usaram-se duas soluções de HCl mais concentradas (3 e 10 mol.L⁻¹) em sequência sobre a mesma fase orgânica, na

tentativa de remover Ce(III) e/ou Al(III) da fase orgânica de DMDCHTDGA carregada. Escolheram-se estas novas concentrações uma vez que se sabia que HCl 1 mol.L⁻¹ não surtia qualquer efeito no *stripping* de Al(III) e Ce(III).

DMDCHTDGA 0.05 mol.L ⁻¹ em 1,2-DCE		Pd(II)	Ce(III)	Zr(IV)	Al(III)
% de extracção		100	2	4	9 (42 mg.L ⁻¹)
% de <i>stripping</i>	1º <i>stripping</i> HCl 3 mol.L ⁻¹	0	0	3	0
	2º <i>stripping</i> HCl 10 mol.L ⁻¹	5	0	0	0
	3º <i>stripping</i> tioureia 0.1 mol.L ⁻¹ em 1 mol.L ⁻¹ HCl	104	0	0	1

Tabela 21: Extracção e *stripping* de Pd(II), Ce(III), Zr(IV) e Al(III) a partir de fases orgânicas de DMDCHTDGA 0.05 mol.L⁻¹ em 1,2-DCE, carregadas com uma fase aquosa inicial com 5 mol.L⁻¹ HCl e 100 mg.L⁻¹ de Pd(II), Ce(III), Zr(IV) e 500 mg.L⁻¹ de Al(III).

O Pd(II) apresenta o comportamento de extracção habitual. Não é removido por HCl a 3 mol.L⁻¹, mas a 10 mol.L⁻¹ HCl verifica-se uma pequena perda de Pd(II) da fase orgânica (5 %). O *stripping* com tioureia foi um pouco acima dos 100 % (104%) mas dentro do erro experimental (± 5 %).

A extracção de Ce(III) é inferior (2 % de extracção) relativamente aos casos anteriores (7 a 8 % de extracção) possivelmente devido à grande quantidade de Al(III) presente.

A extracção de Zr(IV) também baixa na presença de Al(III). O Zr(IV) não é removido apreciavelmente com HCl a 3 mol.L⁻¹ e a 10 mol.L⁻¹.

O Al(III) é extraído em baixa percentagem (9 %), mas dada a sua concentração inicial, este valor torna-se significativo quando comparado com a concentração de Pd(II).

O *stripping* de Al(III) é praticamente inexistente.

5. Paládio(II) e cério(III)

Foram efectuados ensaios com duas sequências de *stripping* em que se usaram os mesmos reagentes mas com ordens de contacto diferentes.

A tabela 22 exhibe os resultados obtidos com a primeira sequência. No primeiro *stripping* usou-se hidróxido de sódio 1 mol.L⁻¹ seguido de HCl 3 mol.L⁻¹, e finalmente tioureia 0.1 mol.L⁻¹ em 1 mol.L⁻¹ HCl.

DMDCHTDGA 0.05 mol.L ⁻¹ em 1,2-DCE		Pd(II)	Ce(III)
% de extracção		100	8
% de <i>stripping</i>	NaOH 1 mol.L ⁻¹	4 (precipitação)	0
	HCl 3 mol.L ⁻¹	0	0
	tioureia 0.1 mol.L ⁻¹ em 1 mol.L ⁻¹	93 % (88.8 mg.L ⁻¹)	0
	HCl		

Tabela 22: Extracção e *stripping* de Pd(II) e Ce(III) de fases orgânicas de DMDCHTDGA 0.05 mol.L⁻¹ em 1,2-DCE, carregadas com uma fase aquosa inicial com 5 mol.L⁻¹ HCl e 100 mg.L⁻¹ de Pd(II) e Ce(III).

A extracção e o *stripping* de Pd(II) decorreram normalmente, com uma excepção. O *stripping* com hidróxido de sódio a 1 mol.L⁻¹ produziu precipitação. O *stripping* com 3 mol.L⁻¹ HCl não removeu nem Pd(II) nem Ce(III). A tioureia apenas removeu Pd(II) como esperado

A tabela 23 exhibe os dados obtidos com a aplicação da segunda sequência. Ao contrário da sequência anterior, o primeiro contacto de *stripping* foi feito com HCl 3 mol.L⁻¹ e o segundo com hidróxido de sódio 1 mol.L⁻¹. Não houve *stripping* de Pd(II) ou de Ce(III) com HCl 3 mol.L⁻¹. Formou-se uma vez mais um precipitado no contacto com hidróxido de sódio 1 mol.L⁻¹.

DMDCHTDGA 0.05 mol.L ⁻¹ em 1,2-DCE		Pd(II)	Ce(III)
% de extracção		100 % (100 mg.L ⁻¹)	7
% de <i>stripping</i>	HCl 3 mol.L ⁻¹	0	0
	NaOH 1 mol.L ⁻¹	6 (precipitação)	0
	tioureia 0.1 mol.L ⁻¹ em 1 mol.L ⁻¹	113 % (106 mg.L ⁻¹)	0
	HCl		

Tabela 23: Extracção e *stripping* de Pd(II) e Ce(III) de fases orgânicas de DMDCHTDGA 0.05 mol.L⁻¹ em 1,2-DCE, carregadas com uma fase aquosa inicial com 5 mol.L⁻¹ HCl e 100 mg.L⁻¹ de Pd(II) e Ce(III).

O *stripping* de Pd(II) com tioureia apresentou um valor superior ao máximo esperado. Considerando que, para ambas as sequências, foi usada a mesma fase aquosa inicial, o *stripping* apresentado na tabela 23 poderá ser devido a erros de diluição, ou simplesmente um resultado *outliner*.

No entanto, assumindo que as concentrações de Pd(II) medidas nas fases aquosa inicial e na aquosa após *stripping* com tioureia apenas apresentem pequenos erros de diluição, é provável que a maior parte do precipitado formado contenha cério.

É possível que se possa usar hidróxido de sódio para precipitar selectivamente o Ce(III) a partir da fase orgânica.

6. Paládio(II) e cobre(II)

Era pretendido que as duas soluções aquosas iniciais preparadas tivessem concentrações de 100 e 1000 mg.L⁻¹ de Cu(II), respectivamente. Como se pode ver nas tabelas 24 e 25, as concentrações em Cu(II) das fases aquosas iniciais são muito inferiores às pretendidas, o que se deveu a um erro na preparação das amostras.

DMDCHTDGA 0.05 mol.L ⁻¹ em 1,2-DCE		Pd(II)	Cu(II)
[fases aquosas iniciais] / mg.L ⁻¹		102 mg.L ⁻¹	35 ± 1.8 mg.L ⁻¹
% de extracção		100	6 %
% de <i>stripping</i>	Lavagem com água desionizada	0	174 % (4.2 mg.L ⁻¹)
	3 mol.L ⁻¹ HCl	0	0
	10 mol.L ⁻¹ HCl	4	0
	tioureia 0.1 mol.L ⁻¹ em 1 mol.L ⁻¹ HCl	96	0
	H ₂ SO ₄ 0,6 mol.L ⁻¹	0	0

Tabela 24: Extracção e *stripping* de Pd(II) e Cu(II) de fases orgânicas de DMDCHTDGA 0.05 mol.L⁻¹ em 1,2-DCE, carregadas com uma fase aquosa inicial com 5 mol.L⁻¹ HCl e 100 mg.L⁻¹ de Pd(II) e Cu(II).

A extracção de Pd(II) decorreu normalmente. O Pd(II) não é removido na presença de água desionizada e HCl 3 mol.L⁻¹. Uma pequena quantidade de

Pd(II) (4 %) é obtido no *stripping* com HCl 10 mol.L⁻¹, e o restante é removido pela tioureia (96 %).

No entanto, logo no primeiro passo de *stripping* (com água desionizada) é detectado mais Cu(II) na solução aquosa de *stripping* do que o presente na fase orgânica após extracção. Esta situação foi verificada para ambas as fases aquosas após *stripping* com água desionizada (ver tabelas 24 e 25). A diferença observada foi atribuída ao erro experimental associado às análises, devido à diluição necessária de amostras muito concentradas para a análise por ICP-AES.

DMDCHTDGA 0.05 mol.L ⁻¹ em 1,2-DCE		Pd(II)	Cu(II)
[fases aquosas iniciais] / mg.L ⁻¹		102 mg.L ⁻¹	375 ±18.8 mg.L ⁻¹
% de extracção		100	2 %
% de stripping	Lavagem com água desionizada	0	-20 % (29 ± 1.5 mg.L ⁻¹)
	3 mol.L ⁻¹ HCl	0	~0
	10 mol.L ⁻¹ HCl	4	~0
	tioureia 0.1 mol.L ⁻¹ em 1 mol.L ⁻¹ HCl	96	~0
	H ₂ SO ₄ 0,6 mol.L ⁻¹	0	~0

Tabela 25: Extracção e *stripping* de Pd(II) e Cu(II) de fases orgânicas de DMDCHTDGA 0.05 mol.L⁻¹ em 1,2-DCE, carregadas com uma fase aquosa inicial com 5 mol.L⁻¹ HCl e 100 mg.L⁻¹ de Pd(II) e 1000 mg.L⁻¹ de Cu(II).

Para tirar dúvidas decidiu-se reanalisar as fases aquosas iniciais e as aquosas após extracção, para verificar a reprodutibilidade dos resultados (ver tabelas 26 e 27).

DMDCHTDGA 0.05 mol.L ⁻¹ em 1,2-DCE	Cu(II)
[fase aquosa inicial] / mg.L ⁻¹	32.6 ± 1.6 mg.L ⁻¹
% de extracção	16 %

Tabela 26: Extracção de Cu(II) de fases orgânicas de DMDCHTDGA 0.05 mol.L⁻¹ em 1,2-DCE, carregadas com uma fase aquosa inicial com 5 mol.L⁻¹ HCl e 100 mg.L⁻¹ de Pd(II) e Cu(II).

DMDCHTDGA 0.05 mol.L ⁻¹ em 1,2-DCE	Cu(II)
[fase aquosa inicial] / mg.L ⁻¹	370 ± 18.5 mg.L ⁻¹
% de extracção	4 %

Tabela 27: Extracção de Cu(II) de fases orgânicas de DMDCHTDGA 0.05 mol.L⁻¹ em 1,2-DCE, carregadas com uma fase aquosa inicial com 5 mol.L⁻¹ HCl e 100 mg.L⁻¹ de Pd(II) e 1000 mg.L⁻¹ de Cu(II).

Comparando os valores obtidos nas tabelas 24 e 25 com os das tabelas 26 e 27, respectivamente, podemos verificar que a diferença de valores de concentração de Cu(II) entre as fases aquosas iniciais é muito pequena, e perfeitamente dentro dos intervalos de erro associados.

Selectividade da DMDCHTDGA para paládio(II) em soluções complexas

Foram feitos ensaios para averiguar a selectividade da DMDCHTDGA para o Pd(II). Para este efeito prepararam-se duas soluções aquosas representativas – mas ainda protótipos – da lixiviação de um catalisador automóvel. As duas soluções eram praticamente iguais com a excepção da presença ou ausência de Cu(II) de uma para a outra e também uma ligeira diferença na concentração de Cr(III). A concentração de HCl de ambas as soluções foi de 5 mol.L⁻¹ HCl. O conteúdo metálico destas soluções está exibido na tabela 28.

Iões metálicos em solução / mg.L ⁻¹	Solução 1	Solução 2
Al(III)	20000	20000
Ca(II)	200	200
Ce(III)	2500	2500
Cr(III)	60	59
Cu(II)	8	0
Fe(III)	400	400
La(III)	300	300
Ni(II)	15	15
Pd(II)	100	100
Rh(III)	30	30
Zn(II)	40	40
Zr(IV)	4	4
[HCl] / mol.L ⁻¹	5	

Tabela 28: Iões metálicos contidos nas soluções aquosas iniciais, usadas nos ensaios de selectividade. Concentrações metálicas em mg.L⁻¹ e concentração de HCl usadas em mol.L⁻¹.

A composição geral em termos de concentração de iões metálicos presentes foi fornecida pelo Doutor Carlos Nogueira do LNEG. A DMDCHTDGA para estes ensaios foi dissolvida em dois diluentes: 1,2-DCE e tolueno, nas concentrações de 0.05 e 0.1 mol.L⁻¹.

- DMDCHTDGA em 1,2-DCE na ausência de cobre(II)

Foram feitas duas soluções de DMDCHTDGA de 0.05 e 0.1 mol.L⁻¹ em 1,2-DCE com as quais foram realizados estes ensaios.

Na tabela 29 apresentam-se as concentrações de iões metálicos obtidas para as fases aquosas antes da extracção, bem como as das soluções aquosas obtidas após *stripping* da fase orgânica carregada – 0.1 mol.L⁻¹ DMDCHTDGA – com água desionizada e tioureia 0.1 mol.L⁻¹ em 1 mol.L⁻¹ HCl.

DMDCHTDGA 0.1 mol.L ⁻¹ em 1,2-DCE											
Concentração / mg.L ⁻¹	Al(III)	Ca(II)	Ce(III)	Cr(III)	Fe(III)	La(III)	Ni(II)	Pd(II)	Rh(III)	Zn(II)	Zr(IV)
Fase aquosa inicial	19856	224	2484	56	376	325	17	95	30	42	4
Fase orgânica carregada	408	0	93	1	376	0	0	94	11	40	3
1º <i>stripping</i> com água desionizada	23	2	6	1	378	0	0	7	0	40	0
2º <i>stripping</i> com água desionizada	0	2	0	0	0	0	0	0	0	0	0
3º <i>stripping</i> com tiourea 0.1 mol.L ⁻¹ em 1 mol.L ⁻¹ HCl	0	6	0	11	1	0	0	93	1	0	0

Tabela 29: Concentrações de iões metálicos, em mg.L⁻¹, de fases aquosas iniciais, de fases orgânicas e de fases aquosas após *stripping* da solução orgânica de DMDCHTDGA 0.1 mol.L⁻¹ em 1,2-DCE.

O Ca(II) aparentemente não é extraído ao longo dos ensaios de selectividade, mas é detectado em todas as soluções de *stripping* com água desionizada e com tiourea. A regra geral observada é a de que o somatório das quantidades de Ca(II) observadas nas soluções de *stripping* é sempre superior à quantidade observada na fase orgânica carregada. Existe uma excepção para este comportamento, no caso da extracção com tolueno na presença de Cu(II), discutido mais à frente.

DMDCHTDGA 0.05 mol.L ⁻¹ em 1,2-DCE											
Concentração / mg.L ⁻¹	Al(III)	Ca(II)	Ce(III)	Cr(III)	Fe(III)	La(III)	Ni(II)	Pd(II)	Rh(III)	Zn(II)	Zr(IV)
Aquosa inicial	19856	224	2484	56	376	325	17	95	30	42	4
Orgânica carregada	224	0	171	2	375	0	0	94	2	28	2
1º <i>stripping</i> com água desionizada	9	4	4	0	352	0	0	7	0	26	0
2º <i>stripping</i> com água desionizada	0	2	0	0	1	0	0	0	0	0	0
3º <i>stripping</i> com tioureia 0.1 mol.L ⁻¹ em 1 mol.L ⁻¹ HCl	0	7	0	0	1	0	0	88	1	0	1

Tabela 30: Concentrações de íões metálicos, em mg.L⁻¹, de fases aquosas iniciais, de fases orgânicas carregadas e de fases aquosas após *stripping* da solução orgânica de DMDCHTDGA 0.05 mol.L⁻¹ em 1,2-DCE.

Comparando os dados das tabelas 29 e 30 as únicas diferenças significantes que advêm da diferença de concentração da DMDCHTDGA de 0.1 mol.L⁻¹ para 0.05 mol.L⁻¹ são a diminuição das quantidades de Al(III) e Zn(II) extraídos, e o aumento da quantidade de Ce(III) extraído. No entanto, as quantidades de Al(III) e Ce(III) nas fases aquosas iniciais são muito elevadas comparativamente às quantidades extraídas, o que dá origem a desvios muito grandes de concentração entre cada ensaio de extracção, para os dois íões metálicos.

O Ce(III) e o Al(III) nunca são removidos da fase orgânica carregada em percentagens superiores a 6 %, para qualquer ensaio de selectividade.

O Rh(III) e o Cr(III) são sempre extraídos em pequenas quantidades em todos os ensaios de selectividade – 2 a 11 mg.L⁻¹ para o Rh(III) e 1 a 6 mg.L⁻¹ para o Cr(III) – não sendo removidos nos passos de *stripping*.

O Zn(II) é sempre removido quase totalmente no primeiro passo de *stripping* com água desionizada em todos os ensaios de selectividade.

- DMDCHTDGA em 1,2-DCE na presença de cobre(II)

Na presença de Cu(II), para uma concentração 0.1 mol.L^{-1} de DMDCHTDGA, as concentrações de Al(III), Ce(III), La(III) e Zr(IV) na fase orgânica aumentam. O Zr(IV) embora exista em pequena quantidade, é extraído e, na presença de Cu(II), é removido completamente no passo de *stripping* com água desionizada.

DMDCHTDGA 0.1 mol.L^{-1} em 1,2-DCE												
Concentração / mg.L^{-1}	Al(III)	Ca(II)	Ce(III)	Cr(III)	Cu(II)	Fe(III)	La(III)	Ni(II)	Pd(II)	Rh(III)	Zn(II)	Zr(IV)
Fase aquosa inicial	20611	222	2472	60	9	413	349	16	104	32	41	4
Fase orgânica carregada	825	4	176	2	5	413	18	1	103	11	39	2
1º <i>stripping</i> com água desionizada	6	2	2	0	5	398	0	0	7	0	37	2
2º <i>stripping</i> com água desionizada	0	2	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
3º <i>stripping</i> com tiourea 0.1 mol.L^{-1} em 1 mol.L^{-1} HCl	0	6	0	0	0	0	0	0	89	0	0	0

Tabela 31: Concentrações de iões metálicos, em mg.L^{-1} , de fases aquosas iniciais, de fases orgânicas carregadas e de fases aquosas após *stripping* da solução orgânica de DMDCHTDGA 0.1 mol.L^{-1} em 1,2-DCE.

No entanto, o mesmo não se verifica para a concentração 0.05 mol.L^{-1} de DMDCHTDGA como se pode ver na tabela 32. A concentração de Al(III) na fase orgânica é, contrariamente ao esperado, menor que na fase orgânica a 0.05 mol.L^{-1} sem Cu(II) (tabela 30). No entanto, as diferenças não são

significativas, podendo considerar-se que estão dentro do intervalo de erro analítico associado.

Não se verificaram outras diferenças significativas para o comportamento da DMDCHTDGA para os restantes metais.

DMDCHTDGA 0.05 mol.L ⁻¹ em 1,2-DCE												
Concentração / mg.L ⁻¹	Al(III)	Ca(II)	Ce(III)	Cr(III)	Cu(II)	Fe(III)	La(III)	Ni(II)	Pd(II)	Rh(III)	Zn(II)	Zr(IV)
Fase aquosa inicial	20611	222	2472	60	9	413	349	16	104	32	41	4
Fase orgânica carregada	197	3	85	0	2	413	14	0	103	3	33	1
1º <i>stripping</i> com água desionizada	4	3	2	0	2	398	0	0	7	0	31	1
2º <i>stripping</i> com água desionizada	0	2	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
3º <i>stripping</i> com tioureia 0.1 mol.L ⁻¹ em 1 mol.L ⁻¹ HCl	0	6	0	0	0	0	0	0	94	0	0	0

Tabela 32: Concentrações de iões metálicos, em mg.L⁻¹, de fases aquosas iniciais, de fases orgânicas e de fases aquosas após *stripping* da solução orgânica de DMDCHTDGA 0.05 mol.L⁻¹ em 1,2-DCE.

- DMDCHTDGA em tolueno na ausência de cobre(II)

Comparativamente ao comportamento da DMDCHTDGA 0.1 mol.L⁻¹ em 1,2-DCE na ausência de Cu(II), existe visivelmente menor extracção de Al(III) e uma maior extracção de Ce(III).

Verificou-se também uma pequena extracção de La(III) neste caso – 10 mg.L⁻¹.

Os restantes metais apresentam variações muito baixas, que podem ser atribuídas a variações de ordem experimental e da sensibilidade do método analítico.

DMDCHTDGA 0.1 mol.L ⁻¹ em tolueno											
Concentração / mg.L ⁻¹	Al(III)	Ca(II)	Ce(III)	Cr(III)	Fe(III)	La(III)	Ni(II)	Pd(II)	Rh(III)	Zn(II)	Zr(IV)
Fase aquosa inicial	19859	224	2484	56	376	325	17	95	30	42	4
Fase orgânica carregada	235	0	269	2	325	10	0	94	6	19	0
1º <i>stripping</i> com água desionizada	1	2	2	0	360	0	0	7	0	18	0
2º <i>stripping</i> com água desionizada	0	2	0	0	1	0	0	0	0	0	0
3º <i>stripping</i> com tiourea 0.1 mol.L ⁻¹ em 1 mol.L ⁻¹ HCl	0	5	0	0	2	0	0	93	0	0	0

Tabela 33: Concentrações de iões metálicos, em mg.L⁻¹, de fases aquosas iniciais, de fases orgânicas carregadas e de fases aquosas após *stripping* da solução orgânica de DMDCHTDGA 0.1 mol.L⁻¹ em tolueno.

Ao diminuir a concentração da DMDCHTDGA de 0.1 mol.L⁻¹ para 0.5 mol.L⁻¹ a concentração de iões metálicos na fase orgânica diminui, como seria de esperar, com a excepção do Al(III). No entanto, tendo em conta os restantes ensaios e as tendências observadas, esta diferença pode ser atribuída a desvio experimental, quer aos ensaios correspondentes quer às incertezas relativas ao método analítico utilizado.

DMDCHTDGA 0.05 mol.L ⁻¹ em tolueno											
Concentração / mg.L ⁻¹	Al(III)	Ca(II)	Ce(III)	Cr(III)	Fe(III)	La(III)	Ni(II)	Pd(II)	Rh(III)	Zn(II)	Zr(IV)
Fase aquosa inicial	18859	224	2484	56	376	325	17	95	30	42	4
Fase orgânica carregada	488	1	230	2	324	0	0	94	3	5	0
1º <i>stripping</i> com água desionizada	7	2	3	0	353	0	0	7	0	4	0
2º <i>stripping</i> com água desionizada	0	2	0	0	0	0	0	0	0	0	0
3º <i>stripping</i> com tioureia 0.1 mol.L ⁻¹ em 1 mol.L ⁻¹ HCl	0	5	0	0	2	0	0	92	0	0	0

Tabela 34: Concentrações de íons metálicos, em mg.L⁻¹, de fases aquosas iniciais, de fases orgânicas carregadas e de fases aquosas após *stripping* da solução orgânica de DMDCHTDGA 0.05 mol.L⁻¹ em tolueno.

- DMDCHTDGA em tolueno na presença de cobre(II)

Foram feitas novamente duas soluções de DMDCHTDGA de 0.05 e 0.1 mol.L⁻¹ em tolueno com as quais foram realizados estes ensaios de extracção, tendo a presença de Cu(II) na fase aquosa inicial como única diferença dos ensaios anteriores de extracção pela DMDCHTDGA em tolueno. Os resultados são apresentados na tabela 35.

DMDCHTDGA 0.1 mol.L ⁻¹ em tolueno												
Concentração / mg.L ⁻¹	Al(III)	Ca(II)	Ce(III)	Cr(III)	Cu(II)	Fe(III)	La(III)	Ni(II)	Pd(II)	Rh(III)	Zn(II)	Zr(IV)
Fase aquosa inicial	20611	222	2472	60	9	413	349	16	104	32	41	4
Fase orgânica carregada	2048	27	284	6	2	412	36	2	103	7	18	0
1º <i>stripping</i> com água desionizada	1	2	1	0	1	375	0	0	3	0	14	0
2º <i>stripping</i> com água desionizada	0	2	0	0	0	3	0	0	3	0	0	0
3º <i>stripping</i> com tiourea 0.1 mol.L ⁻¹ em 1 mol.L ⁻¹ HCl	0	7	0	0	0	5	0	0	88	0	0	0

Tabela 35: Concentrações de iões metálicos, em mg.L⁻¹, de fases aquosas iniciais, de fases orgânicas carregadas e de fases aquosas após *stripping* da solução orgânica de DMDCHTDGA 0.1 mol.L⁻¹ em tolueno.

Quase todos os iões metálicos são extraídos – o Cr(III), Cu(II), Ni(II), Rh(III) em pequenas quantidades – sendo a única excepção o Zr(IV). Em particular, as concentrações de Al(III), Ca(II), Ce(III) e La(III) na fase orgânica aumentam drasticamente na presença de Cu(II). De todos os ensaios de selectividade realizados, quer em tolueno, quer em 1,2-DCE, as extracções de Al(III) e de Ce(III) neste ensaio foram as mais elevadas até agora – 2048 mg.L⁻¹ de Al (III) e 284 mg.L⁻¹ de Ce (III).

À concentração 0.05 mol.L⁻¹ de DMDCHTDGA, a extracção de todos os iões metálicos diminui de um modo geral, como seria de esperar. A concentração de Al(III) na fase orgânica diminui para metade mas mesmo assim mantém-se como o segundo valor mais elevado registado. Na tabela 36 observam-se 1410 mg.L⁻¹ Al(III) na fase orgânica carregada.

A concentração de La(III) extraído mantém-se praticamente igual, independentemente da concentração de DMDCHTDGA.

DMDCHTDGA 0.05 mol.L ⁻¹ em tolueno												
Concentração / mg.L ⁻¹	Al(III)	Ca(II)	Ce(III)	Cr(III)	Cu(II)	Fe(III)	La(III)	Ni(II)	Pd(II)	Rh(III)	Zn(III)	Zr(IV)
Fase aquosa inicial	20611	222	2472	60	9	413	349	16	104	32	41	4
Fase orgânica carregada	1410	28	224	5	1	412	37	2	103	5	8	0
1 ^o <i>stripping</i> com água desionizada	7	2	3	0	0	378	0	0	7	0	3	0
2 ^o <i>stripping</i> com água desionizada	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
3 ^o <i>stripping</i> com tioureia 0.1 mol.L ⁻¹ em 1 mol.L ⁻¹ HCl	0	6	0	0	0	1	0	0	98	0	0	0

Tabela 36: Concentrações de íons metálicos, em mg.L⁻¹, de fases aquosas iniciais, de fases orgânicas carregadas e de fases aquosas após *stripping* da solução orgânica de DMDCHTDGA 0.05 mol.L⁻¹ em tolueno.

É importante lembrar que todos os resultados aqui mencionados se baseiam apenas em dois ensaios de extração de duas fases aquosas iniciais diferentes por cada solvente. Serão necessários mais ensaios, em condições semelhantes, para se obterem conclusões mais representativas, de modo a confirmar a reprodutibilidade dos dados observados.

- Otimização da concentração da DMDCHTDGA em tolueno e em 1,2-DCE para a extração de Pd(II) inserido em mistura complexa

Visto que os ensaios anteriores de extractante possibilitam menor remoção de contaminantes como Al(III) (em 1,2-DCE e em tolueno) enquanto a extração e o *stripping* de Pd(II) se mantêm elevados, decidiu-se refazer os ensaios com concentrações de DMDCHTDGA ainda menores. Mais concretamente, verificou-se que a DMDCHTDGA extrai Al(III) e Ce(III) em

baixa percentagem (ver tabelas 29 a 36). O Al(III) e o Ce(III) são os constituintes mais abundantes das soluções representativas obtidas pela lixiviação de catalisadores de automóvel, e não se conseguem remover da DMDCHTDGA – em teoria, deveria ser possível diminuir as quantidades extraídas de Al(III) e Ce(III) sem diminuir a extracção de Pd(II), dada a elevada afinidade exibida pela DMDCHTDGA para o Pd(II).

Foi escolhida a concentração de 0.02 mol.L^{-1} para a DMDCHTDGA. Outros diluentes foram também testados usando a mesma concentração, no entanto os resultados não são apresentados neste texto.

Para estes ensaios preparou-se uma solução com concentrações semelhantes às indicadas anteriormente. A respectiva composição é novamente exibida na tabela 37 para conveniência do leitor.

Iões metálicos em solução / mg.L^{-1}	Solução 1	Solução 2
Al(III)	20000	20000
Ca(II)	200	200
Ce(III)	2500	2500
Cr(III)	60	59
Cu(II)	8	0
Fe(III)	400	400
La(III)	300	300
Ni(II)	15	15
Pd(II)	100	100
Rh(III)	30	30
Zn(II)	40	40
Zr(IV)	4	4
[HCl] / mol.L^{-1}	5	

Tabela 37: Concentração dos iões metálicos das soluções aquosas iniciais, usadas nos ensaios de selectividade.

Os resultados obtidos são exibidos nas tabelas 38 a 41. Todos os ensaios de extracção e *stripping* nesta secção foram realizados com A/O = 1.

DMDCHTDGA 0.02 mol.L ⁻¹ em tolueno – solução aquosa inicial 1												
Concentração / mg.L ⁻¹	Al(III)	Ca(II)	Ce(III)	Cr(III)	Cu(II)	Fe(III)	La(III)	Ni(II)	Pd(II)	Rh(III)	Zn(II)	Zr(IV)
Fase aquosa Inicial	18665	230	2529	57	7	395	353	17	100	27	42	6
Fase orgânica carregada	-179	215	67	0	0	392	0	0	83	0	0	0
1º <i>stripping</i> com água desionizada	0	1	0	0	0	151	0	0	6	0	0	0
2º <i>stripping</i> com água desionizada	0	2	0	0	0	1	0	0	1	0	0	0
3º <i>stripping</i> com tioureia 0.1 mol.L ⁻¹ em 1 mol.L ⁻¹ HCl	0	5	0	0	0	1	0	0	80	0	0	0

Tabela 38: Concentrações de iões metálicos, em mg.L⁻¹, de fases aquosas iniciais, de fases orgânicas após extracção e de fases aquosas após *stripping*, por utilização da solução orgânica de DMDCHTDGA 0.02 mol.L⁻¹ em tolueno.

DMDCHTDGA 0.02 mol.L ⁻¹ em tolueno – solução aquosa inicial 2											
Concentração / mg.L ⁻¹	Al(III)	Ca(II)	Ce(III)	Cr(III)	Fe(III)	La(III)	Ni(II)	Pd(II)	Rh(III)	Zn(II)	Zr(IV)
Fase aquosa Inicial	19393	253	2586	57	398	359	20	103	28	48	6
Fase orgânica carregada	1045	21	65	0	395	12	1	71	0	1	1
1 ^o <i>stripping</i> com água desionizada	1	1	0	0	151	0	0	6	0	0	0
2 ^o <i>stripping</i> com água desionizada	0	2	0	0	0	0	0	0	0	0	0
3 ^o <i>stripping</i> com tiourea 0.1 mol.L ⁻¹ em 1 mol.L ⁻¹ HCl	0	6	0	0	1	0	0	77	0	0	0

Tabela 39: Concentrações de íons metálicos, em mg.L⁻¹, de fases aquosas iniciais, de fases orgânicas após extracção e de fases aquosas após *stripping* por utilização da solução orgânica de DMDCHTDGA 0.02 mol.L⁻¹ em tolueno.

A extracção em tolueno revelou-se semelhante para ambas as soluções iniciais, com a excepção do Al(III). No caso da tabela 38 pode-se ver que não foi possível quantificar o Al(III) na fase orgânica devido ao erro associado à medição, isto é, a fase aquosa de equilíbrio reportou uma concentração superior de Al(III) do que a da fase aquosa anterior ao equilíbrio.

Houve extracções significativas de Ca(II), Ce(III), Al(III) (somente no caso da tabela 39), Fe(III) e Pd(II). Para as duas soluções aquosas iniciais, quase 40 % (151 mg.L⁻¹) de Fe(III) são removidos no passo de lavagem com água desionizada, o restante ficando na fase orgânica. O segundo passo de *stripping* com água desionizada provou ser ineficaz na remoção de qualquer íon metálico.

Tanto o Ce(III) como o Al(III) não são removidos em qualquer um dos passos de *stripping*, permanecendo em solução como contaminantes. Até à data ainda não se encontrou uma forma de os reextrair.

A recuperação de Pd(II) por parte da DMDCHTDGA em 1,2-DCE mantém-se inalterada para as duas soluções 1 e 2.

Uma pequena porção de Ca(II) – 5 e 6 mg.L⁻¹ – foi detectada nas fases aquosas de *stripping* com tioureia, elemento que parece ser a única fonte de contaminação da solução de tioureia com Pd(II).

Os resultados obtidos para a DMDCHTDGA em 1,2-DCE são apresentados a seguir.

DMDCHTDGA 0.02 mol.L ⁻¹ em 1,2-DCE – solução aquosa inicial 1												
Concentração / mg.L ⁻¹	Al(III)	Ca(II)	Ce(III)	Cr(III)	Cu(II)	Fe(III)	La(III)	Ni(II)	Pd(II)	Rh(III)	Zn(II)	Zr(IV)
Fase aquosa inicial	18665	230	2529	57	7	395	353	17	100	27	42	6
Fase orgânica carregada	171	7	164	0	0	394	16	0	73	0	3	1
1º <i>stripping</i> com água desionizada	2	2	0	0	0	151	0	0	6	0	3	0
2º <i>stripping</i> com água desionizada	0	2	0	0	0	1	0	0	0	0	0	0
3º <i>stripping</i> com tioureia 0.1 mol.L ⁻¹ em 1 mol.L ⁻¹ HCl	0	6	0	0	0	1	0	0	84	0	0	0

Tabela 40: Concentrações de íões metálicos, em mg.L⁻¹, de fases aquosas iniciais, de fases orgânicas após extracção e de fases aquosas após *stripping* da solução orgânica de DMDCHTDGA 0.02 mol.L⁻¹ em 1,2-DCE.

DMDCHTDGA 0.02 mol.L ⁻¹ em 1,2-DCE – solução aquosa inicial 2											
Concentração / mg.L ⁻¹	Al(III)	Ca(II)	Ce(III)	Cr(III)	Fe(III)	La(III)	Ni(II)	Pd(II)	Rh(III)	Zn(II)	Zr(IV)
Fase aquosa Inicial	19393	253	2586	57	398	359	20	103	28	48	6
Fase orgânica carregada	1066	19	165	2	392	18	1	66	0	8	1
1 ^o <i>stripping</i> com água desionizada	1	2	0	0	152	0	0	6	0	0	0
2 ^o <i>stripping</i> com água desionizada	0	1	0	0	1	0	0	0	0	0	0
3 ^o <i>stripping</i> com tiourea 0.1 mol.L ⁻¹ em 1 mol.L ⁻¹ HCl	0	5	0	0	1	0	0	83	0	0	1

Tabela 41: Concentrações de íões metálicos, em mg.L⁻¹, de fases aquosas iniciais, de fases orgânicas após extracção e de fases aquosas após *stripping* por utilização da solução orgânica de DMDCHTDGA 0.02 mol.L⁻¹ em 1,2-DCE.

Em 1,2-DCE a DMDCHTDGA apresenta um comportamento semelhante ao exibido em tolueno, com os mesmos contaminantes, e com idêntica extensão de *stripping* para Fe(III), Pd(II) e Ca(II). As extracções observadas diferem em alguns pontos, nomeadamente, na extracção observada de Al(III) entre a solução 1 e a solução 2. A diferença de carregamento de Al(III) entre a solução 1 (171 mg.L⁻¹) e a solução 2 (1066 mg.L⁻¹) deve-se principalmente ao erro associado ao método analítico, que é tanto maior quanto maior a quantidade de íão metálico na fase aquosa inicial. As quantidades de Al(III) a determinar nas soluções aquosas iniciais estão entre 18600 mg.L⁻¹ e 19400 mg.L⁻¹. Se se assumir $\pm 5\%$ de desvio nas medições, não contando com eventuais erros associados a operações de diluição para análise das soluções, o desvio nestas medições pode situar-se entre 900 a 970 mg.L⁻¹. Assim sendo, este método de análise implica obter a concentração de íões metálicos numa fase orgânica por

diferença de massa entre as da aquosa inicial e as da aquosa resultante após o contacto com a fase orgânica, em que as concentrações calculadas para ambas podem ter um erro de cerca de 970 mg.L^{-1} . Os erros inerentes a este método são, portanto, muito elevados. Logo, os valores obtidos de concentração de Al(III) e de Ce(III) devem ser encarados como uma estimativa.

- Selectividade da DMDCHTDGA em 1,2-DCE e tolueno para paládio(II), quando em presença de ródio(III) e cobre(II)

Procedeu-se à extracção e *stripping* de Pd(II) a partir de uma solução contendo 100 mg.L^{-1} de Rh(III), 100 mg.L^{-1} de Pd(II) e 3000 mg.L^{-1} de Cu(II) em 5 mol.L^{-1} HCl. Esta solução é representativa da composição de uma nova solução de lixiviação obtida pelo Doutor Carlos Nogueira do LNEG, resultado do tratamento hidrometalúrgico dos catalisadores de automóvel. Verificou-se que a presença de cloreto de cobre(II) facilita a lixiviação do Pd(II) e do Rh(III) [18].

Os ensaios de extracção e *stripping* foram realizados em vários diluentes. A DMDCHTDGA foi dissolvida em tolueno, 1,2-DCE, Solvesso 150[®], 90 % Escald 110[®], queroseno e Shellsol D70[®], todos com 10 % de 1-decanol.

A DMDCHTDGA foi usada na concentração de 0.02 mol.L^{-1} como na secção anterior, para facilitar a comparação de resultados.

Nas tabelas seguintes estão exibidos os resultados de extracção e *stripping* obtidos para os diluentes tolueno e 1,2-DCE.

DMDCHTDGA 0.02 mol.L ⁻¹ em tolueno			
Concentração / mg.L ⁻¹	Cu(II)	Pd(II)	Rh(III)
Fase aquosa inicial	2385	101	93
Fase orgânica carregada	15	92	2
1º <i>stripping</i> com água desionizada	2	0	0
2º <i>stripping</i> com água desionizada	0	0	0
3º <i>stripping</i> com tioureia 0.1 mol.L ⁻¹ em 1 mol.L ⁻¹ HCl	0	92	0

Tabela 42: Concentrações de íons metálicos, em mg.L⁻¹, de fases aquosas iniciais, de fases orgânicas após extração e de fases aquosas após *stripping* por utilização da solução orgânica de DMDCHTDGA 0.02 mol.L⁻¹ em tolueno.

DMDCHTDGA 0.02 mol.L ⁻¹ em 1,2-DCE			
Concentração / mg.L ⁻¹	Cu(II)	Pd(II)	Rh(III)
Sol. aquosa inicial	2385	93	101
Sol. orgânica carregada	141	93	5
1º <i>stripping</i> com água desionizada	40	0	0
2º <i>stripping</i> com água desionizada	0	0	0
3º <i>stripping</i> com tioureia 0.1 mol.L ⁻¹ em 1 mol.L ⁻¹ HCl	0	92	0

Tabela 43: Concentrações de íons metálicos, em mg.L⁻¹, de fases aquosas iniciais, de fases orgânicas após extração e de fases aquosas após *stripping* por utilização da solução orgânica de DMDCHTDGA 0.02 mol.L⁻¹ em 1,2-DCE.

No caso do Pd(II) foi possível obter uma extracção de 91 % no caso do tolueno, e de 100 % no caso do 1,2-DCE e em ambos os casos o *stripping* da fase orgânica com tioureia foi praticamente completo.

Quanto ao Cu(II), verificou-se extracção deste pela DMDCHTDGA em tolueno numa ordem de grandeza inferior à obtida em 1,2-DCE, permitindo menores contaminações de Cu(II) na fase orgânica, mas este não é reextraído na totalidade em ambos os casos. O *stripping* de Cu(II) com água é, no entanto, mais eficaz de 1,2-DCE (28 % de *stripping*) do que de tolueno (13 % de *stripping*).

O Rh(III) não é extraído em quantidades significativas, mas não é reextraído da DMDCHTDGA em tolueno ou em 1,2-DCE, tornando-se portanto um contaminante.

Selectividade da DMDCHTDGA em tolueno para paládio(II) numa solução simulada da solução real de lixiviação

Procedeu-se à extracção de Pd(II) a partir de uma solução contendo 15 g.L⁻¹ de Al(III), 6 g.L⁻¹ de Cu(II), 100 mg.L⁻¹ de Pd(II), 15 mg.L⁻¹ de Rh(III), 84 mg.L⁻¹ de Ca(II), 233 mg.L⁻¹ de Fe(III), 1500 mg.L⁻¹ de Ce(III), 200 mg.L⁻¹ de Fe(III), 260 mg.L⁻¹ de La(III), 30 mg.L⁻¹ de Zn(II) em 5 mol.L⁻¹ de HCl. Para todos os casos, efectuou-se o carregamento da fase orgânica com dois contactos sucessivos, com razão de fases A/O = 3, seguido do *stripping* da solução orgânica carregada com água desionizada, com A/O = 1. Posteriormente, removeu-se o Pd(II) da fase orgânica resultante por *stripping* com solução de tioureia 2 mol.L⁻¹ em 2 mol.L⁻¹ HCl, em várias razões de fases, a partir de alíquotas iguais. Usou-se uma solução mais concentrada de tioureia nestes ensaios por se prever uma maior concentração de Pd(II) na fase orgânica e, logo, ser necessária uma maior quantidade de tioureia para o reextrair. O conteúdo de HCl na solução de tioureia foi escolhido de modo a, por um lado, permitir a solubilidade da tioureia em solução aquosa e, por outro, para se tentarem obter valores de *stripping* de Pd(II) mais eficientes.

Por erro na preparação da solução aquosa inicial, a concentração de Ca(II) foi dez vezes superior à pretendida, o que poderá ter afectado o comportamento do solvente para a mistura metálica.

DMDCHTDGA 0.02 mol.L ⁻¹ em tolueno – solução aquosa simulada										
Concentração / mg.L ⁻¹	Al(III)	Ca(II)	Ce(III)	Cu(II)	Fe(III)	La(III)	Pd(II)	Rh(III)	Zn(II)	Precipitado
Fase aquosa inicial	15381	843	1498	4926	198	264	94	15	29	-
Fase orgânica carregada	3300	132	0	918	405	5	27	4	0	Sim
1º <i>stripping</i> com água desionizada	0	1	1	0	418	0	6	4	0	Sim
2º <i>stripping</i> com tioureia 2 mol.L ⁻¹ em 2 mol.L ⁻¹ HCl A/O = 0.75	0	10	0	0	3	0	0	0	0	Sim

Tabela 44: Concentrações de iões metálicos, em mg.L⁻¹, de fases aquosas iniciais, de fases orgânicas após extracção e de fases aquosas após *stripping* por utilização da solução orgânica de DMDCHTDGA 0.02 mol.L⁻¹ em tolueno, com água desionizada A/O =1, e tioureia 2 mol.L⁻¹ em 2 mol.L⁻¹ HCl com A/O = 0.75, respectivamente.

DMDCHTDGA 0.02 mol.L ⁻¹ em tolueno – solução aquosa simulada										
Concentração / mg.L ⁻¹	Al(III)	Ca(II)	Ce(III)	Cu(II)	Fe(III)	La(III)	Pd(II)	Rh(III)	Zn(II)	Precipitado
Fase aquosa inicial	15381	843	1498	4926	198	264	94	15	29	-
Fase orgânica carregada	3300	132	0	918	405	5	27	4	0	Sim
1º <i>stripping</i> com água desionizada	0	1	1	0	437	0	5	0	0	Sim
2º <i>stripping</i> com tioureia 2 mol.L ⁻¹ em 2 mol.L ⁻¹ HCl A/O = 1/2	0	27	0	0	3	0	3	0	0	Sim

Tabela 45: Concentrações de íons metálicos, em mg.L⁻¹, de fases aquosas iniciais, de fases orgânicas após extração e de fases aquosas após *stripping* por utilização da solução orgânica de DMDCHTDGA 0.02 mol.L⁻¹ em tolueno, com água desionizada A/O = 1, e tioureia 2 mol.L⁻¹ em 2M HCl com A/O= 0.5, respectivamente.

DMDCHTDGA 0.02 mol.L ⁻¹ em tolueno – solução aquosa simulada										
Concentração / mg.L ⁻¹	Al(III)	Ca(II)	Ce(III)	Cu(II)	Fe(III)	La(III)	Pd(II)	Rh(III)	Zn(II)	Precipitado
Fase aquosa inicial	15381	843	1498	4926	198	264	94	15	29	-
Fase orgânica carregada	3300	132	0	918	405	5	27	4	0	Sim
1º <i>stripping</i> com água desionizada	0	1	0	0	442	0	5	0	0	Sim
2º <i>stripping</i> com tioureia 2 mol.L ⁻¹ em 2 mol.L ⁻¹ HCl - A/O = 1	0	30	0	0	3	0	1	0	0	Sim

Tabela 46: Concentrações de íons metálicos, em mg.L⁻¹, de fases aquosas iniciais, de fases orgânicas após extração e de fases aquosas após *stripping* da solução orgânica de DMDCHTDGA 0.02 mol.L⁻¹ em tolueno, com água desionizada A/O = 1, e tioureia 2 mol.L⁻¹ em 2M HCl com A/O = 1.

O carregamento da DMDCHTDGA com Pd(II) não foi conseguido, nestes ensaios, com sucesso. Todos os passos de extração e *stripping* foram acompanhados do aparecimento de um precipitado branco gelatinoso e translúcido. Análises por ICP ao precipitado, dissolvido em solução de tioureia 2 mol.L⁻¹ em 2 mol.L⁻¹ HCl, mostraram que os mesmos contêm Ca(II). O máximo de carregamento de Pd(II) atingido, após dois contactos, foi de 27 mg.L⁻¹, o qual não foi possível remover usando tioureia.

Por outro lado, foi possível recuperar Fe(III) de forma eficiente da mistura complexa, por *stripping* com água desionizada; mais concretamente, a partir de uma fase orgânica carregada com 405 ± 20 mg.L⁻¹, obteve-se um máximo de 442 mg.L⁻¹ de Fe(III) na solução aquosa final. Existe, no entanto, alguma contaminação por parte de Ca(II) e Pd(II).

Selectividade da DMDCHTDGA em tolueno para paládio(II) na solução real de lixiviação

A DMDCHTDGA 0.02 mol.L⁻¹ em tolueno foi também testada quanto à extracção de Pd(II) em contacto com duas soluções reais de lixiviação, em vez das soluções simuladas anteriormente. Estas lixivias foram fornecidas pelo Doutor Carlos Nogueira do LNEG. As A/O's usadas foram todas iguais a 1, devido aos pequenos volumes disponíveis.

Utilizaram-se duas soluções: M1 e M2.

Apresentam-se os resultados de extracção e de *stripping* com as duas fases aquosas, M1 e M2, nas tabelas a seguir.

DMDCHTDGA 0.02 mol.L ⁻¹ em tolueno – solução aquosa M1											
Metal	Al(III)	Ca(II)	Ce(III)	Cr(III)	Cu(II)	Fe(III)	La(III)	Ni(II)	Pd(II)	Rh(III)	Zn(II)
Fase aquosa inicial M1	12089	136	1471	23	6173	242	212	8	61	9	3
[ML] / mg.L ⁻¹ na fase orgânica carregada	420	4	11	0	259	240	2	0	60	0	0
1º <i>stripping</i> com água desionizada	1	1	0	0	36	226	0	0	2	2	0
2º <i>stripping</i> com tioureia 2 mol.L ⁻¹ em 2 mol.L ⁻¹ HCl	0	72	0	0	0	0	0	0	60	1	0

Tabela 47: Concentrações de iões metálicos, em mg.L⁻¹, da fase aquosa inicial M1, de fases orgânicas após extracção e de fases aquosas após *stripping* da solução orgânica de DMDCHTDGA 0.02 mol.L⁻¹ em tolueno, com água desionizada e tioureia 2 mol.L⁻¹ em 2 mol.L⁻¹ HCl com A/O = 1.

DMDCHTDGA 0.02 mol.L ⁻¹ em tolueno – solução aquosa M2											
Metal	Al(III)	Ca(II)	Ce(III)	Cr(III)	Cu(II)	Fe(III)	La(III)	Ni(II)	Pd(II)	Rh(III)	Zn(II)
Fase aquosa inicial M2	5223	85	671	8	6080	120	81	30	17	4	1
[ML] / mg.L ⁻¹ na fase orgânica carregada	86	1	84	0	102	118	1	1	17	0	0
1º <i>stripping</i> com água desionizada	1	1	0	0	19	113	0	0	2	1	0
2º <i>stripping</i> com tioureia 2 mol.L ⁻¹ em 2 mol.L ⁻¹ HCl	0	67	0	0	0	0	0	0	10	2	0

Tabela 48: Concentrações de íons metálicos, em mg.L⁻¹, da fase aquosa inicial M2, de fases orgânicas após extração e de fases aquosas após *stripping* da solução orgânica de DMDCHTDGA 0.02 mol.L⁻¹ em tolueno, com água desionizada e tioureia 2 mol.L⁻¹ em 2 mol.L⁻¹ HCl com A/O = 1.

Infelizmente houve precipitação no passo de lavagem com água. As análises preliminares indicavam a presença de ferro e cálcio na solução de tioureia 2 mol.L⁻¹ em 2 mol.L⁻¹ HCl usada para recuperar o precipitado. No entanto, o balanço de massa efectuado para o cálcio devolvia valores anómalos. Mais concretamente, a massa recuperada de cálcio do precipitado – 1.253 mg para a solução real M1, e 1.216 mg para a solução M2 – não deveria ter excedido o cálcio na fase orgânica inicial – 0.058 mg para a solução M1, e 0.708 mg para a solução M2.

Fase aquosa inicial	M1	M2
Cálcio na fase orgânica carregada / mg	0.0576	0.0094
Cálcio na fase orgânica após stripping com água / mg	0.0384	≤ 0.0168 – limite de detecção para o volume usado
Cálcio recuperado do precipitado / mg	1.253	1.2160
Cálcio total no precipitado recuperado e na fase orgânica após <i>stripping</i> / mg	1.2916	1.2157

Tabela 49: Massas de cálcio na fase orgânica carregada, na fase orgânica após *stripping* com água, recuperado do precipitado, e massa total de cálcio no precipitado.

As quantidades de ferro recuperadas encontram-se no entanto de acordo com os valores esperados.

Fase aquosa inicial	M1	M2
Ferro na fase orgânica carregada / mg	3.4740	1.7748
Ferro na fase orgânica após stripping com água / mg	0.1792	0.065
Ferro recuperado do precipitado / mg	3.2948	1.7098
Ferro total no precipitado recuperado e na fase orgânica após <i>stripping</i> / mg	3.456	1.711

Tabela 50: Massas de ferro na fase orgânica carregada, na fase orgânica após *stripping* com água, recuperado do precipitado, e massa total de cálcio no precipitado.

Volumes	M1	M2
Fase orgânica carregada / mL	14.4	14.5
Fase orgânica após <i>stripping</i> com água / mL	12.8	13
Volume da solução do precipitado recuperado / mL	20.2	24.9
Solução de <i>stripping</i> com tioureia 2M em 2 M HCl / mL	~11.5 (estimativa)	~11.5 (estimativa)

Tabela 51: Volume das soluções aquosas usadas para o cálculo das massas de ferro, e cálcio, nas tabelas 49 e 50.

Assim sendo, procurou-se a origem do cálcio nas soluções. Analisou-se por ICP uma solução de tioureia 2 mol.L^{-1} em 2 mol.L^{-1} HCl limpa preparada de fresco.

A solução acusou uma concentração de 68.3 mg/L de cálcio.

O fabricante de tioureia (Sigma-Aldrich) não disponibilizou na literatura do produto se existe ou não cálcio; no entanto, veio a verificar-se que um método comum de produção de tioureia envolve a reação de ácido sulfídrico com cianamida de cálcio ^[33] na presença de dióxido de carbono, o que poderá explicar a presença de cálcio na solução de tioureia limpa.

Face a estes resultados decidiu-se reanalisar por ICP as soluções aquosas do *stripping* com tioureia e do precipitado (também tioureia 2 mol.L^{-1} em 2 mol.L^{-1} HCl), tendo em conta o cálcio presente na solução de tioureia inicial. As soluções de precipitado recuperado não acusaram a presença de cálcio adicional (inferior a 1.32 mg/L), e as soluções aquosas de *stripping* com tioureia acusaram 5.0 mg/L e 3.0 mg/L nas soluções de *stripping* M1 e M2, respectivamente.

Aquosa inicial	M1	M2
Cálcio na fase orgânica carregada inicial / mg	0.0504	0.0094
Cálcio na fase aquosa após <i>stripping</i> com água / mg	≤ 0.0168 - limite de detecção para o volume usado	≤ 0.017 - limite de detecção para o volume usado
Cálcio recuperado do precipitado / mg	≤ 0.0267 - limite de detecção para o volume usado	≤ 0.0330 - limite de detecção para o volume usado
Cálcio total no precipitado recuperado + na fase aquosa após <i>stripping</i> com água / mg	Entre 0 e 0.0435	Entre 0 e 0.0502
Cálcio na fase aquosa após <i>stripping</i> com tioureia / mg	0.0575	0.0345

Tabela 52: Valores revistos de massas de cálcio na fase orgânica carregada, na fase aquosa após *stripping* com água, recuperado do precipitado, cálcio total no precipitado recuperado e na fase aquosa após *stripping* com água; massa total de cálcio na fase aquosa após *stripping* com tioureia 2 mol.L⁻¹ em 2 mol.L⁻¹ HCl.

Concluiu-se que a DMDCHTDGA é capaz de extrair selectivamente o paládio da solução real; no entanto, também extrai alumínio, cério, cobre e algum cálcio, os quais não são reextraídos com tioureia ou água, com a excepção do cobre, que é parcialmente removido com água.

A solução de *stripping* de tioureia contém portanto somente paládio e cálcio, sendo a maior parte do cálcio proveniente da própria solução de tioureia – 68.3 mg/L na solução limpa contra 73.3 mg/L e 71.3 mg/L nas soluções M1 e M2 respectivamente.

Conclusões

De todos os compostos testados a DMDCHTDGA apresenta-se como sendo o composto mais indicado para extracção líquido-líquido de Pd(II) e Pt(IV). O procedimento de síntese, embora simples, resultou num rendimento baixo (58 %). Existem no entanto indícios de algumas impurezas quer em RMN quer em FTIR (ver anexos 6.1 a 6.6). Deverão ser feitos estudos adicionais quanto à natureza dos contaminantes, e também quanto à optimização do método de síntese.

A síntese da DMDBMA também permitiu obter um produto bastante puro (> 90 %), mas com um rendimento inferior à DMDCHTGDA, de 49 %.

A DMDBMA embora consiga extrair e reextrair Pt(IV) e possua uma boa capacidade de carga para a mesma, tem problemas de reutilizabilidade, perdendo eficiência de *stripping* de Pt(IV) a cada ciclo de extracção-*stripping* com tiosulfato de sódio. É possível que esteja a ocorrer a acumulação de espécies de Pt(IV) na fase orgânica de DMDBMA, e que por uma lavagem da fase orgânica com um reagente específico se possa recuperar a propriedade reextractiva da DMDBMA.

Visto que o catalisador estudado pelo Doutor Carlos Nogueira não continha Pt(IV), contrariamente ao esperado, o foco do trabalho mudou para o Pd(II) e para a DMDCHTDGA. Assim sendo, não se realizaram estudos de selectividade com a DMDBMA.

A DMDCHTDGA apresentou óptima selectividade para o Pd(II) em soluções complexas de metais, com concentrações de 5 mol.L^{-1} de HCl, sendo capaz de extrair Pd(II) a percentagens sempre no mínimo superiores a 90 %, mesmo em soluções contendo para cima de 20 g.L^{-1} de outros metais. Verificaram-se, no entanto, alguns problemas nos contactos com Al(III), Ce(III), Ca(II), Cu(II), Fe(III) e Pt(IV) (o caso da Pt(IV) só é aplicável para soluções 8 mol.L^{-1} de HCl).

Em contactos com misturas contendo Pt(IV) e Pd(II), a DMDCHTDGA consegue sempre pelo menos 99 % de extracção de ambos os metais a 8 mol.L^{-1} . No entanto, apesar de ser possível obter a separação de Pt(IV) e Pd(II) em diferentes passos de *stripping* com água e tioureia, as soluções de *stripping*

de tioureia carregadas de Pd(II) sofrem sempre pequenas contaminações de Pt(IV), a qual também é reextraída pela tioureia.

No caso do Al(III), embora a percentagem de extracção deste seja sempre inferior aos 10 %, o mesmo não pode ser reextraído com nenhum reagente testado até à data. Tendo em conta que a composição do catalisador é maioritariamente de Al(III) (12 g.L^{-1} no lixiviado real) mesmo 1 % de extracção leva a concentrações na fase orgânica na ordem de 120 mg.L^{-1} adicionados em cada contacto. Se este problema for ignorado levará à saturação do extractante com Al(III) e à perda de extracção de Pd(II). O mesmo se verifica para o Ce(III), embora este se encontre em quantidades menores relativamente ao Al(III) (1.5 g/L) sendo a sua extracção normalmente menor.

O Cu(II) e o Fe(III) – quando o tolueno é usado como diluente – são também contaminantes; no entanto, é possível remover uma parte, por meio de um contacto com água desionizada antes do *stripping* com tioureia – cerca de 14 a 19 % do conteúdo de Cu(II) e cerca de 93 % do conteúdo de Fe(III), nas soluções simuladas e reais do catalisador.

O Ca(II) pode inibir a extracção de Pd(II) pela DMDCHTDGA a concentrações na ordem dos 840 mg.L^{-1} . Não é claro se o Ca(II) é removido juntamente com o Pd(II) de fases orgânicas carregadas no *stripping* com soluções acídicas de tioureia, devido à presença de Ca(II) na tioureia usada; é, no entanto, um contaminante nestas soluções. A quantidade de Ca(II) que é detectada na fase aquosa de *stripping* após contacto com a fase orgânica carregada de DMDCHTDGA parece, no entanto, estar dependente da concentração de tioureia usada na solução de *stripping*. Em ensaios de *stripping* da DMDCHTDGA 0.05 mol.L^{-1} carregada com uma fase aquosa inicial complexa contendo $\sim 220 \text{ mg.L}^{-1}$ de Ca(II), observam-se quantidades muito pequenas de Ca(II) ($5 \text{ a } 7 \text{ mg.L}^{-1}$) nas soluções de *stripping* de tioureia 0.1 mol.L^{-1} (em 1 mol.L^{-1} de HCl) carregada, ao passo que nas soluções aquosas iniciais reais e simuladas de lixiviação contendo sensivelmente metade do Ca(II) ($85 \text{ a } 136 \text{ mg.L}^{-1}$) ou 4 vezes mais Ca(II) (843 mg.L^{-1}), respectivamente, verificam-se quantidades superiores de Ca(II) ($27\text{-}72 \text{ mg.L}^{-1}$) nas fases aquosas de tioureia 2 mol.L^{-1} (em 2 mol.L^{-1} de HCl) carregada, apesar de se ter verificado precipitação nestes casos. Esta conclusão é também suportada pelo

facto de que as soluções aquosas reais, que de todas continham menos Ca(II), foram aquelas em que se detectou mais Ca(II) nas soluções aquosas de *stripping* com tioureia. A fonte principal de Ca(II) nas soluções de *stripping* com tioureia é, portanto, a própria tioureia, que deve estar contaminada com Ca(II) proveniente do método usado para a sua síntese.

Foram feitos vários estudos com a intenção de clarificar as reacções envolvidas na extracção de Pt(IV) pela DMDCHTDGA e DMDBMA tendo os resultados já sido reportados em [34,35]. Foram propostos tanto para a DMDCHTDGA como para a DMDBMA um mecanismo de permuta aniónica. Mais concretamente, no caso da DMDCHTDGA, os estudos estequiométricos indicaram que existe uma proporção de 1:1 entre a DMDCHTDGA e iões de Pt(IV) envolvidos na reacção de extracção, a concentrações de 4 e 6 mol.L⁻¹ de HCl nas fases aquosas envolvidas. Os estudos de efeito de ião H⁺ indicam que as extracções de Pt(IV) pela DMDCHTDGA são mais eficientes com o aumento de concentração de iões H⁺ – a 6 mol.L⁻¹ HCl – estando envolvidos 2 iões H⁺ por cada ião de Pt(IV). Os estudos de efeito do ião cloreto na extracção de Pt(IV) pela DMDCHTDGA indicam que a extracção é influenciada positivamente por iões cloreto em solução, tendo sido possível verificar duas tendências: uma de três iões Cl⁻ por ião de Pt(IV) – até 4.5 mol.L⁻¹ de Cl⁻ – e outra de 5 a 6 mol.L⁻¹ Cl⁻ de 7 iões Cl⁻ por ião de Pt(IV). Embora não seja possível retirar uma conclusão directa face aos resultados, observa-se pelo menos sem dúvida que os iões cloreto estão envolvidos na reacção. Sabe-se por estudos anteriores sobre aminas e amidas [31,36,37], que em mecanismos de permuta aniónica existe normalmente a protonação do extractante seguida pela captação de platina pelo mesmo, sendo [PtCl₆]²⁻ a espécie de platina relevante para este caso, uma vez que é a espécie predominante a partir de 0.1 mol.L⁻¹ HCl [38-39]. Pelos estudos UV-Vis realizados foi também possível confirmar a presença de [PtCl₆]²⁻ em fases orgânicas carregadas de DMDCHTDGA. No estudo de um composto semelhante (a DMDPHTDGA) [31], propôs-se um mecanismo de permuta aniónica. As propriedades extractivas da DMDPHTDGA revelaram uma cinética igualmente rápida como a da DMDCHTDGA, sendo a cinética rápida normalmente associada a um mecanismo de permuta aniónica [15,38] e também um perfil de extracção de

Pt(IV) *versus* concentração de HCl semelhante, suportando, portanto, um mecanismo de extracção semelhante ao da DMDPHTDGA. Outros dados relevantes apresentados em ^[34] sobre isotérmicas realizadas, indicam uma razão de 1:1 entre a Pt(IV) em fases orgânicas carregadas e Pt(IV) nas fases aquosas de equilíbrio correspondentes, suportando a ideia de que se está na presença de uma espécie monomérica de Pt(IV) na fase orgânica ^[37].

Assim sendo, com base na literatura e nos resultados apresentados, é proposta a seguinte estrutura na extracção de Pt(IV) pela DMDCHTDGA. Refira-se que, nesta proposta, se considerou a protonação dos átomos de azoto, mas a mesma pode acontecer nos oxigénios. Com efeito, há estudos contraditórios sobre os locais preferenciais de protonação por parte de amidas ^[40,41].

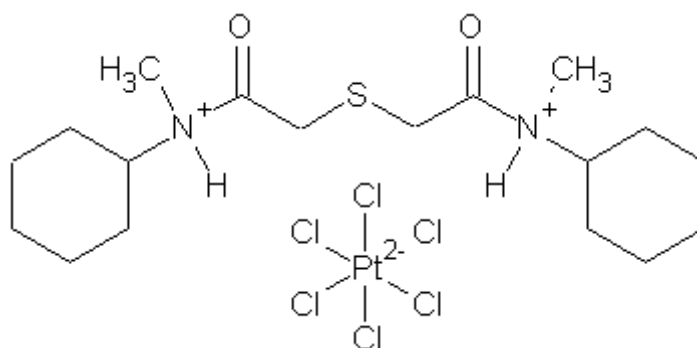


Figura 32: Proposta da composição da espécie de Pt(IV) extraída pela DMDCHTDGA.

A DMDBMA também foi estudada quanto às suas reacções de extracção para a Pt(IV). Esta malonamida também apresentou uma cinética rápida, que como mencionado anteriormente, encontra-se normalmente associada a mecanismos de permuta aniónica. O estudo da influência da concentração da DMDBMA na extracção de Pt(IV) realizado indicou uma proporção de 1:1 entre moléculas de DMDBMA e iões de Pt(IV) envolvidos na reacção de extracção, a concentrações de 4 e 6 mol.L⁻¹ de HCl. Também se verificou que a extracção de Pt(IV) pela DMDBMA é influenciada positivamente por concentrações crescentes de iões H⁺, conforme foi visto na secção de reacções de extracção da Pt(IV).

Verificou-se que a variação da concentração de cloretos totais de 3 a 6 mol.L⁻¹ influencia positivamente a extração de Pt(IV), para uma concentração constante de 3 mol.L⁻¹ de H⁺ e apesar de se terem verificado duas tendências distintas para o consumo de íões cloreto na extração – 2 íões Cl⁻ para 1 íão de Pt(IV) de 3.5 a 4.5 mol.L⁻¹ de Cl⁻, e 4 íões Cl⁻ para 1 íão Pt(IV) de 4.5 a 6 mol.L⁻¹ de Cl⁻ – pôde-se concluir pelo menos que os íões cloreto são consumidos na reacção.

Os estudos de UV-Vis, no entanto, não permitiram confirmar de modo inequívoco a espécie [PtCl₆]²⁻ na fase orgânica, tendo-se observado um deslocamento do máximo de absorvância conforme a quantidade de Pt(IV) em solução, possivelmente indicando mais do que uma espécie de platina na fase orgânica. Mesmo assim, tendo em vista os dados apresentados e também a literatura relativamente às espécies de platina presentes em HCl e de compostos com comportamentos semelhantes à DMDBMA [15,31,35,38,39], é também proposto um mecanismo de par aniónico com a seguinte composição na extração de Pt(IV) pela DMDCHTDGA. À semelhança do que se considerou para a DMDCHTDGA, a protonação tanto pode ocorrer nos átomos de oxigénio ou azoto [40,41].

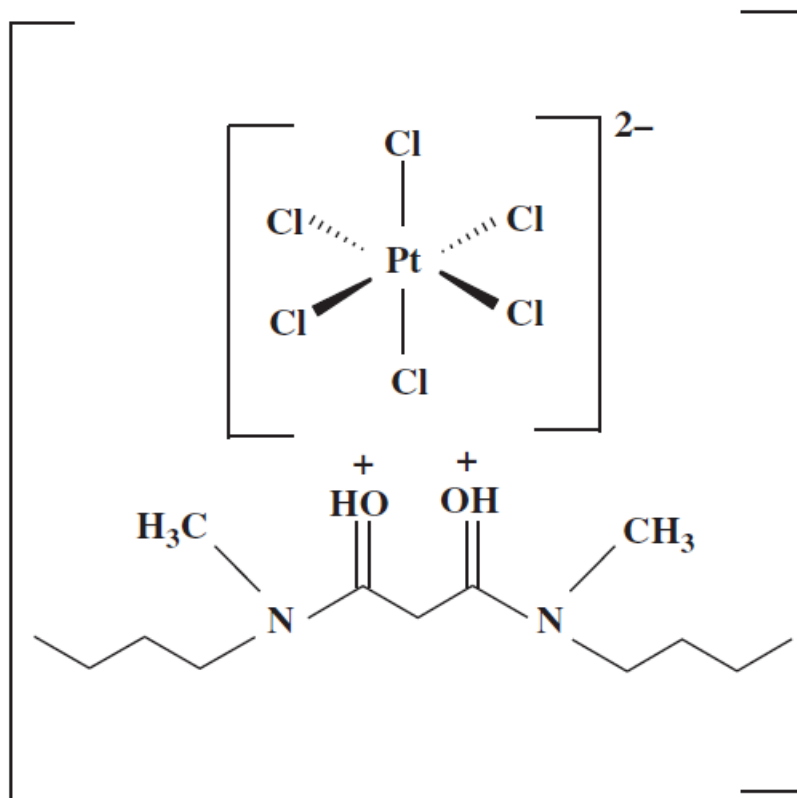


Figura 33: Proposta da composição da espécie de Pt(IV) extraída pela DMDBMA.

Como nota final é importante notar que é provável que o cloreto de lítio usado nos estudos de efeito de concentração de H^+ e de Cl^- , para a DMDBMA possa ter participado nas reacções de extracção correspondentes. No caso da DMDBMA, verificou-se uma extracção de 14 % de Pt(IV) a 6 mol.L^{-1} de LiCl (ver estudos de efeito da concentração de H^+), que não deveria ser possível para um mecanismo de permuta aniónica com uma concentração de H^+ tão baixa na fase aquosa inicial. Os iões de Li^+ parecem neste caso ter assumido o papel de iões H^+ , conferindo cargas positivas à DMDBMA.

No caso da DMDCHTDGA também é possível que iões de Li^+ tenham sido transferidos para a fase orgânica, juntamente com os iões de Pt(IV), já que se verificaram declives muito grandes para as maiores concentrações de LiCl nos estudos do efeito da concentração de Cl^- na extracção de Pt(IV).

Bibliografia

- [1] - Saurat, M.; Bringezu, S.; *Platinum group metal flows of Europe Part II*; Journal of Industrial Ecology, 2009, 13, 406-421.
- [2] - Hagelüken, C.; *Recycling the platinum group metals: a European perspective*; Platinum Metals Review, 2012, 56, 29-35.
- [3] - Hagelüken, C.; *Precious metals process catalysts – material flows and recycling*; Supplement to Chimica Oggi/Chemistry Today, 2006, 24, 14-17.
- [4] - Rao, C.R.M.; Reddi, G.S.; *Platinum group metals (PGM); occurrence, use and recent trends in their determination*; Trends In Analytical Chemistry, 2000, 19(9), 565-586.
- [5] - Wichmann, H.; Anquandah, G.A.K.; Schmidt, C.; Zachmann, D.; Bahadir, M.A. *Increase of platinum group element concentrations in soils and airbourne dust in an urban area in Germany*; Science of the Total Environment, 2007, 388, 121-127.
- [6] – Milbourne, J., Tomlinson, M., Gormely, L; *Use of hydrometallurgy in direct processing of base metal/PGM concentrates*. In: Young, C.A., Alfantazi, A.M., Anderson, C.G., Dreisinger, D.B., Harris B., James A. (eds.) *Hydrometallurgy 2003 – Fifth Intern. Conf. in Honor of Professor Ian Ritchie*; TMS Warrendale; 2003, Volume 1, 617-630.
- [7] - Rydberg, Jan; Musikas, Claude; Choppin, Gregory R.; *Principles and Practices of Solvent Extraction*, 1st Edition; Marcel Dekker, Inc., New York, 1992.
- [8] - Steed, Jonathan W.; Atwood, Jerry L.; *Supramolecular Chemistry* 2nd Edition; John Wiley & Sons, Wiltshire, 2009.
- [9] - Papaiconomou, Nicolas; Lee, Jong-Min; Salminen, Justin; von Stosch, Moritz; Prausnitz, John M.; *Selective extraction of copper, mercury, silver, and palladium ions from water using hydrophobic ionic liquids*; Industrial & Engineering Chemistry Research, 2008, 47, 5080–5086.
- [10] - Reddy, B. Ramachandra; Raju, B.; Lee, Jin Young; *Process for the separation and recovery of palladium and platinum from spent automobile catalyst leach liquor using LIX 84I and Alamine 336*; Journal Of Hazardous Materials, 2010, 180(1-3), 253-258.

[11] - Shillington, D.P.; Tait, B.K.; *Diamine extractants in metal separation - an illustration of the potential of the chelate extraction mode in the platinum(IV)-palladium(II)-base metal system*; Solvent Extraction And Ion Exchange, 1991, 9(5), 749-758.

[12] - Kumar, Jyothi Rajesh; Kim, Joon-Soo; Lee, Jin-Young; Yoon, Ho-Sung; *A brief review on solvent extraction of uranium from acidic solutions*; Separation & Purification Reviews, 2011, 40, 77-125.

[13] - Chan, G. Y. S.; Drew, M. G. B.; Hudson, M. J.; Iveson, P. B.; Liljenzin, J. O.; Skalberg, M.; Spjuth, L.; Madic, C.; *Solvent extraction of metal ions from nitric acid solution using N,N'-substituted malonamides. Experimental and crystallographic evidence for two mechanisms of extraction, metal complexation and ion pair formation*; Journal of Chemical Society Dalton Transactions, 1997, 649-660.

[14] - Thiollet, G.; Musikas, C.; *Synthesis and uses of the amides extractants*. Solvent Extraction and Ion Exchange 1989, 7(5), 813-827.

[15] - Narita, H.; Tanaka, M.; Morisaku, K.; *Extraction properties of platinum group metals with diamide compounds*, Proceedings of the 17th International Solvent Extraction Conference, Beijing, China; 2005, 227-232.

[16] – Yang, H. B.; Lee, E. H.; Lim, J. K.; Chung, D. Y.; Kim K. W.; *Extraction of americium (III) and europium (III) using a gamma pre-irradiated solution of N,N'-dimethyl-N,N'-dibutyltetradecyl malonamide in n-dodecane modified with N,N'-dihexyloctanamide*; Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry, 2009, 280(3), 495-502.

[17] - Jha, Manis Kumar; Gupta, Divika; Lee, Jae-chun; Kumar, Vinay; Jeong, Jinki; *Solvent extraction of platinum using amine based extractants in different solutions: a review*; Hydrometallurgy, 2014, 142, 60-69.

[18] - Nogueira, C.A.; Oliveira, P.C.; Carvalho, G.I.; Gonçalves, A.M.; Costa, M.C.; Costa, A.M.R. ; Paiva, A.P.; *Leaching behavior of platinum-group metals in spent autocatalytic converters and processes for their recovery from leachates*; WASTES: Solutions, Treatments and Opportunities; 2nd International Conference, September 11th – 13th 2013, Braga, Portugal pp. 317-322.

- [19] - Poirot, R.; Bourgeois, D.; Meyer, D.; *Palladium malonamides: molecular aspects of L/Lextraction*; Book of Abstracts of the International Solvent extraction Conference, Dechema, Würzburg, Germany, 2014, 366-371.
- [20] - Narita, Hirokazu; Tanaka, Mikiya; Morisaku, Kazuko; *Palladium extraction with N,N,N',N'-tetra-n-octyl-thiodiglycolamide*; Minerals Engineering, 2008, 21, 483-488.
- [21] - Ortet, Osvaldo; Paiva, Ana Paula; Development of tertiary thioamide derivatives to recover palladium(II) from simulated complex chloride solutions; Hydrometallurgy, 2015, 151, 33-41.
- [22] - Huang, Ying; Li, Nan; Li, Yonghua; Wu, Jian; Li, Shanghua; Chen, Sheng; Zhu, Lin; *Extraction of precious metals with a new amide extractant*; Advanced Materials Research, 2014, 878, 399-405.
- [23] - Costa, M. C.; Pêczek, I.; Sadowski, Z.; Natu S.; Paiva, A. P.; *The solvent extraction of iron (III) from chloride solutions by N,N'-tetrasubstituted malonamides: structure-activity relationships*; Solvent Extraction and Ion Exchange, 2007, 25(4), 463-484.
- [24] - Carvalho, Anette C. N; *Extracção por solventes de ferro (III) a partir de soluções cloretadas usando DMDPHTDMA*, Universidade do Algarve, Faculdade de Engenharia de Recursos Naturais, Estágio de Licenciatura em Eng. Biotecnológica, 2002.
- [25] - Manchanda, V.K.; Pathak, P.N.; *Amides and diamides as promising extractants in the back end of the nuclear fuel cycle: an overview*; Separation and Purification Technology, 2004, 35(2), 85-103.
- [26] - Narita, Hirokazu; Morisaku, Kazuko; Tamura, Ken; Tanaka, Mikiya; Shiwaku, Hideaki; Okamoto, Yoshihiro; Suzuki, Shinichi; Yaita, Tsuyoshi; *Extraction properties of palladium(ii) in HCl solution with sulfide containing monoamide compounds*; Industrial and Engineering Chemistry Research, 2014, 53, 3636-3640.
- [27] - Li, Jun; Guo, Ying-yan; Wu, Wei; *Detecting DNA damage of human lymphocytes exposed to 1,2-DCE with gammaH2AX identified antibody using flow cytometer assay*; Chinese Journal of Industrial Hygiene And Occupational Diseases, 2011, 29(1), 9-16.

[28] - Zhang, Qin-li; Wang, Lin-ping; Guo, Xiao-li; *Effect of 1,2-dichloroethane on blood brain barrier*; Chinese Journal of Industrial Hygiene And Occupational Diseases, 2006, 24(4), 239-242.

[29] - Costa, M. C.; Martins, M.; Paiva, Ana Paula; *Solvent extraction of iron(III) from acidic chloride media using N,N'-dimethyl-N,N'-dibutylmalonamide*; Separation Science and Technology, 2004, 39(15), 3573-3599.

[30] - http://sdb.sdb.aist.go.jp/sdb/cgi-bin/cre_index.cgi; *Spectral Database for Organic Compounds, SDBS*, National Institute of Advanced Industrial Science and Technology (AIST), Japan, acedido a 02 de Julho de 2015.

[31] - Narita, H.; Tanaka, M.; Morisaku, K.; Tamura, K.; *Extraction of platinum(IV) in hydrochloric acid solution using diglycolamide and thiodiglycolamide*; Solvent Extraction Research and Development Japan, 2006, 13, 101-106.

[32] - Zhidkova, T. I.; Belova, V. V.; Brenno, Yu. Yu.; Zhidkov, L. L.; Khol'kin, A.; *Extraction of Platinum and Palladium from Hydrochloric Solutions by Trioctylmethylammonium Dinonylnaphthalenesulfonate*; Theoretical Foundations of Chemical Engineering, 2009, 43(5), 826-830.

[33] - Mertschenk, Bernd; Beck, Ferdinand; Bauer, Wolfgang; *Thiourea and Thiourea Derivatives*; Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 2002, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA.

[34] - Paiva, Ana Paula; Carvalho, Gonçalo Ivo; Costa, Maria Clara; Costa, Ana M. Rosa; Nogueira, Carlos; *Recovery of platinum and palladium from chloride solutions by a thiodiglycolamide derivative*; Solvent Extraction and Ion Exchange, 2014, 32, 78-94.

[35] - Paiva, Ana Paula; Carvalho, Gonçalo Ivo; Costa, Maria Clara; Costa, Ana M. Rosa; Nogueira, Carlos; *The solvent extraction performance of N,N'-dimethyl-N,N'-dibutylmalonamide towards platinum and palladium in chloride media*; Separation Science and Technology, 2014, 49, 966-973.

[36] - Yoshizawa, H.; Shiomori, K.; Yamada, S.; Baba, Y.; Kawano, Y.; Kondo, K.; Ijichi, K.; Hatate, Y.; *Solvent extraction of platinum(IV) from aqueous acidic chloride media with tri-n-octylamine in toluene*; Solvent Extraction Research and Development, Japan, 1997, 4, 157-167.

[37] - Jyothi, R.K.; Lee, J.-Y.; Kim, J.-S.; Sohn, J.-S.; *Liquid-liquid extraction of platinum from acidic solutions: A review*; Solvent Extraction Research and Development, Japan, 2009, 16, 13-22.

[38] - Preston, J.S.; Du Preez, A.C.; *Solvent extraction of platinum-group metals from hydrochloric acid solutions by dialkyl sulphoxides*; Solvent Extraction and Ion Exchange, 2002, 20(3), 359-374.

[39] - Cleare, M.J.; Charlesworth, P.; Bryson, D.J.; *Solvent extraction in platinum group metal processing*; Journal of Chemical Technology and Biotechnology, 1979, 29, 210-214.

[40] - Morgan, J.; Greenberg, A.; Liebman, J.F.; *Paradigms and paradoxes: O- and N-protonated amides, stabilization energy, and resonance energy*; Structural Chemistry, 2012, 23, 197-199.

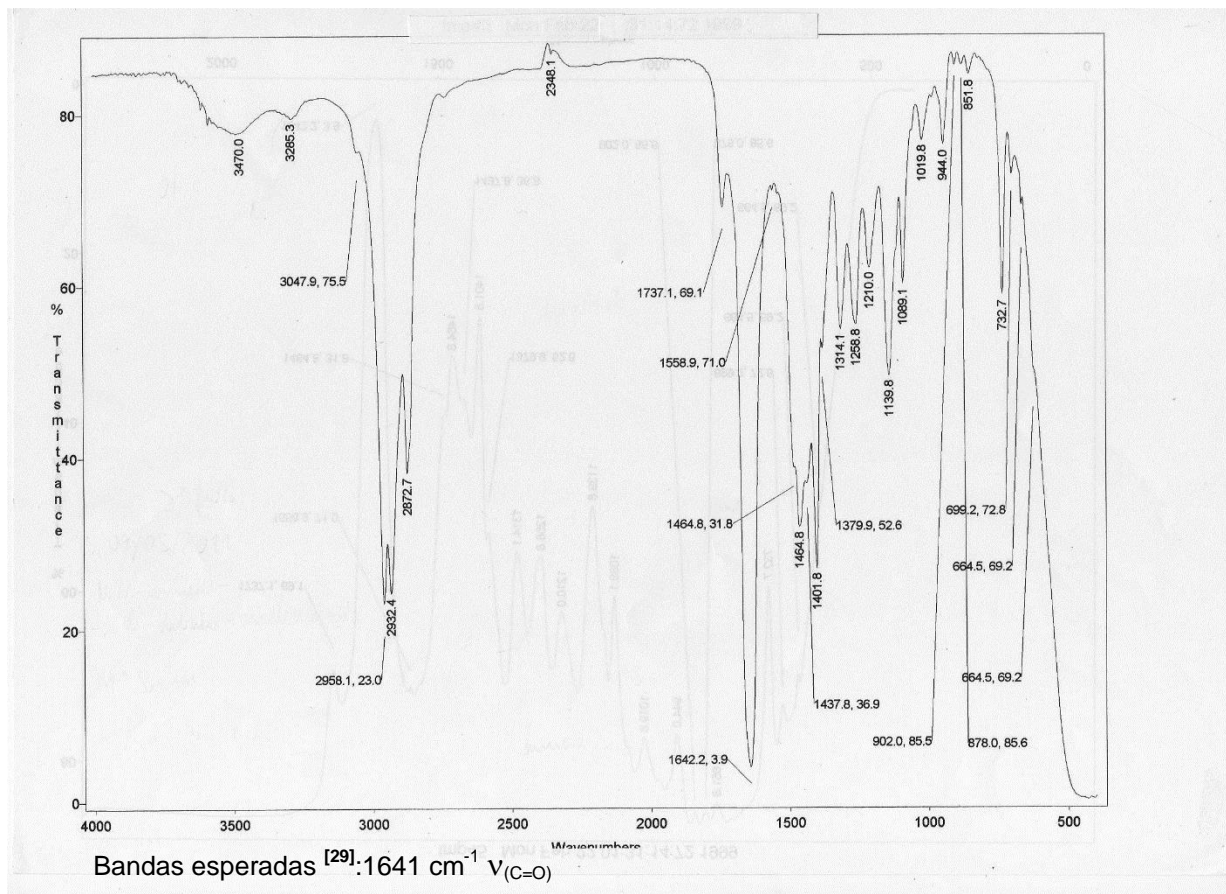
[41] - Cho, Seung Joo; Cui, Chunzhi; Lee, Jin Yong; Park, Jong Keun; Suh, Seung Bum; Park, Jaiwook; Kim, Byeang Hyeon; Kim, Kwang S.; *N-Protonation vs O-Protonation in Strained Amides: Ab Initio Study*; Journal of Organic Chemistry, 1997, 62, 4068-4071.

Anexos

1. DMDBMA

1.1 – FTIR – 1ª síntese em 1,2-DCE (sem coluna de destilação fraccionada)

– Via de adição directa de amina ao malonato de dimetilo.

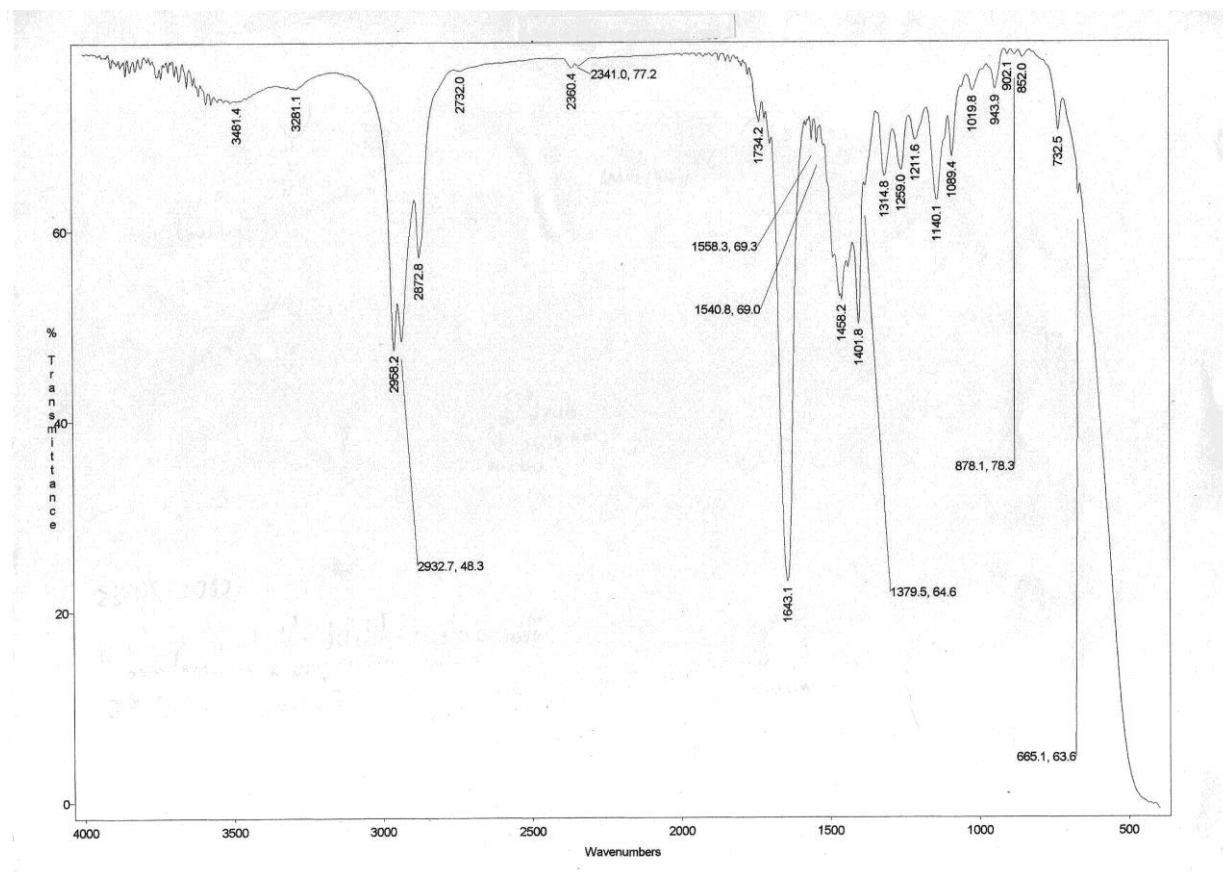


Bandas atribuídas

Banda / cm ⁻¹	Atribuição	Observações
2958.1, 2932.4 e 2872.7	$\nu_{(C-H)}$ de alcanos	-
1731.1	$\nu_{(C=O)}$ de éster	Presença de malonato de dimetilo por reagir
1642.2	$\nu_{(C=O)}$ de amida	-
1464.8	$\delta_{(C-H)}$ de CH ₂	-
732.7	$\phi_{(CH_2)}$ (3 ou mais) *	Grupo $-(CH_2)_3-$ de DMDBMA ou <i>N</i> -butilmetilamina

* ϕ - Vibração de *rocking*.

1.2 – FTIR – 2ª Síntese em 1,2-DCE (com coluna de destilação fraccionada) – Via de adição directa de amina ao malonato de dimetilo



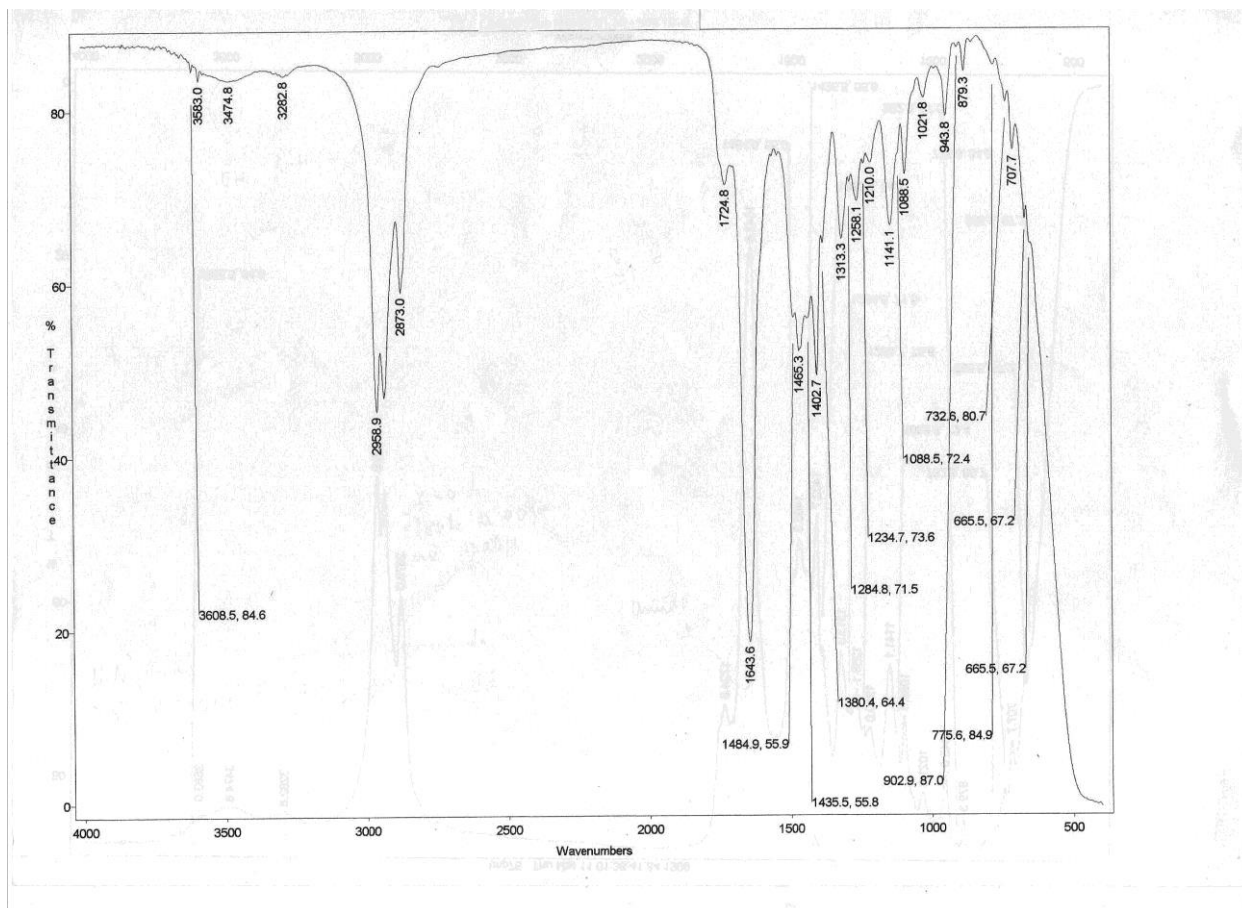
Bandas esperadas^[29]: 1641 cm^{-1} $\nu_{(\text{C}=\text{O})}$

Bandas atribuídas

Banda / cm^{-1}	Atribuição	Observações
2958.2, 2932.7 e 2872.8	$\nu_{(\text{C-H})}$ de alcanos	-
1734.2	$\nu_{(\text{C}=\text{O})}$ de éster	Presença de malonato de dimetilo por reagir
1643.1	$\nu_{(\text{C}=\text{O})}$ de amida	-
1458.2	$\delta_{(\text{C-H})}$ de CH_2	-
732.5	$\phi_{(\text{CH}_2)}$ (3 ou mais) *	Grupo $-(\text{CH}_2)_3-$ de DMDBMA ou <i>N</i> -butilmetilamina

* ϕ - Vibração de *rocking*.

1.3 – FTIR – 3ª Síntese em 1,2-DCE – Via de adição de amina ao cloreto de acilo de ácido malônico



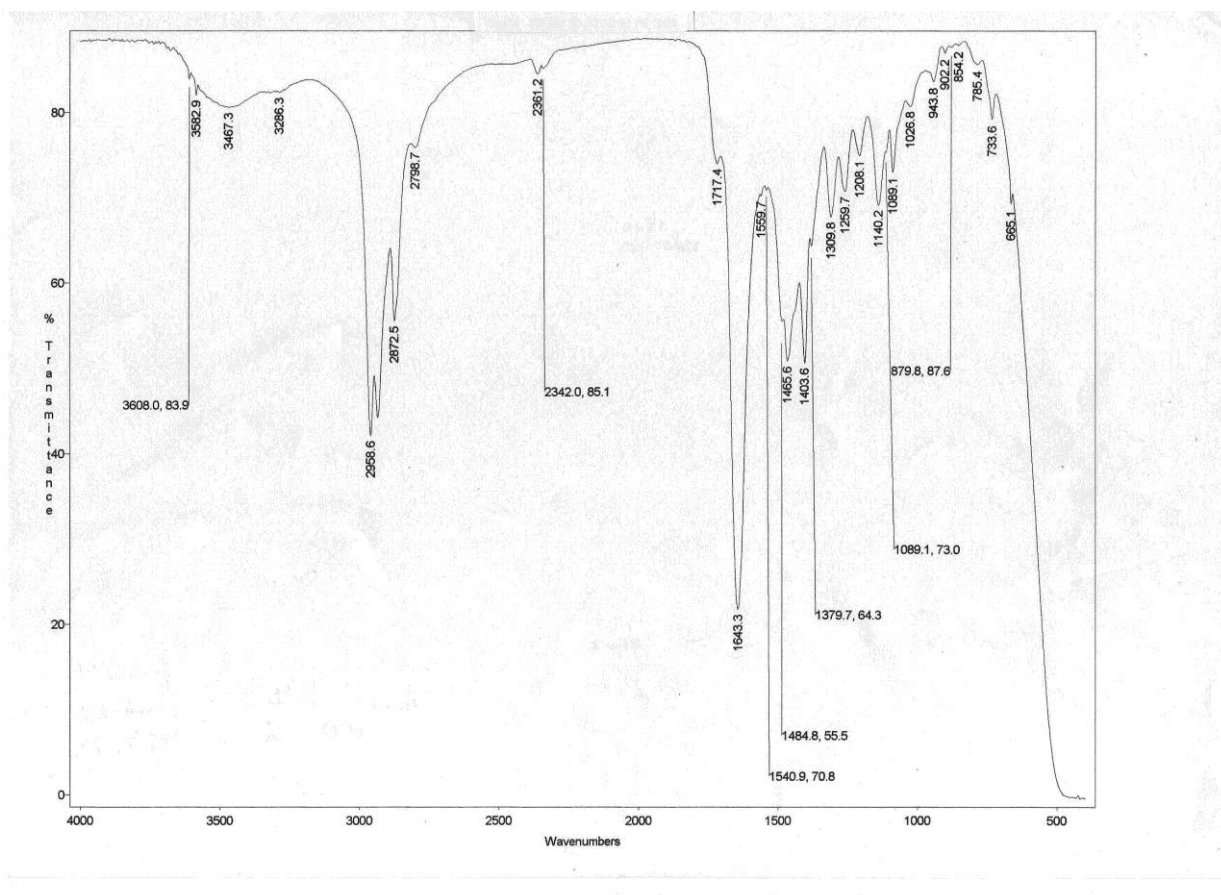
Bandas esperadas ^[29]: 1641 cm^{-1} $\nu_{(\text{C}=\text{O})}$

Bandas atribuídas

Banda / cm^{-1}	Atribuição	Observações
2958.9 e 2873.0	$\nu_{(\text{C-H})}$ de alcanos	-
1724.8	$\nu_{(\text{C}=\text{O})}$ de carboxilo	Presença de ácido malônico por reagir
1643.6	$\nu_{(\text{C}=\text{O})}$ de amida	Presença de DMDBMA
1465.3	$\delta_{(\text{C-H})}$ de CH_2	-
732.6	$\phi_{(\text{CH}_2)}$ (3 ou mais) *	Grupo $-(\text{CH}_2)_3-$ de DMDBMA ou <i>N</i> -butilmetilamina

* ϕ - Vibração de *rocking*.

1.4 – FTIR – 9ª Síntese em DCM – Via de adição de amina ao cloreto de acilo de ácido malônico



Bandas esperadas ^[29]: 1641 cm^{-1} $\nu_{\text{(C=O)}}$

Bandas atribuídas:

Banda / cm^{-1}	Atribuição	Observações
2958.6 e 2872.5	$\nu_{\text{(C-H)}}$ de alcanos	-
1717.4	$\nu_{\text{(C=O)}}$ de carboxilo	Presença de reagente ácido malônico por reagir
1643.3	$\nu_{\text{(C=O)}}$ de amida	-
1465.6	$\delta_{\text{(C-H)}}$ de CH_2	-
733.6	$\phi_{\text{(CH}_2\text{)}}$ (3 ou mais) *	Grupo $-(\text{CH}_2)_3-$ de DMDBMA ou <i>N</i> -butilmetilamina

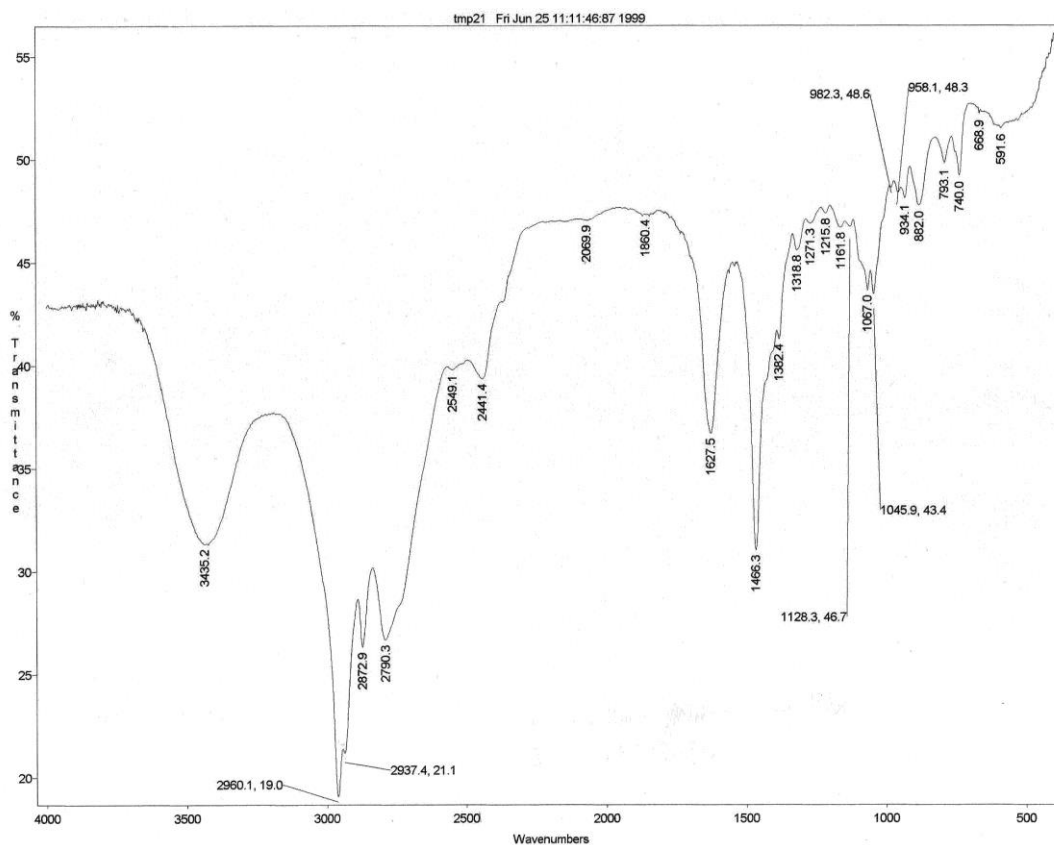
* ϕ - Vibração de *rocking*.

1.5 – TLC - fracções obtidas em coluna húmida da 5ª síntese



Legenda: a primeira placa de TLC apresentada – no canto superior esquerdo – mostra os primeiros produtos de eluição com acetato de etilo. Com a excepção da última TLC – a do canto inferior direito – todas as placas apresentam um conjunto de duas manchas. O factor de retenção das manchas inferiores é de 0.155 e o das manchas superiores 0.373. As fracções obtidas após a realização da última placa não apresentaram manchas em TLC, mesmo com outros eluentes, como uma mistura de acetato de etilo e acetonitrilo 2:1 e etanol.

1.6 – FTIR – 3ª, 4ª e 5ª sínteses após destilação a pressão reduzida



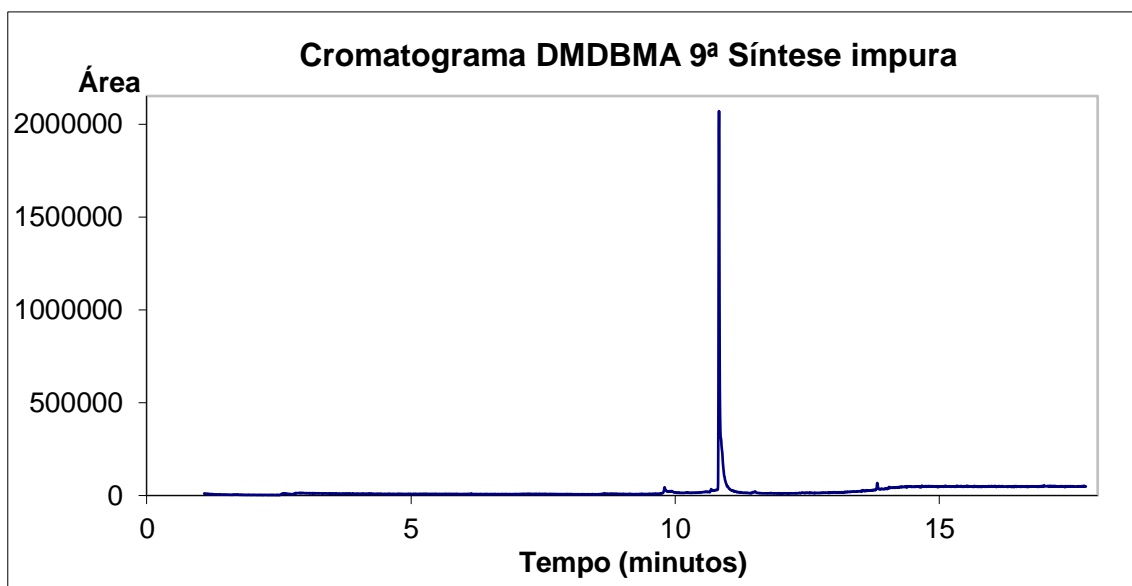
Bandas esperadas ^[29]: 1641 cm^{-1} $\nu_{\text{(C=O)}}$

Bandas atribuídas:

Banda / cm^{-1}	Atribuição	Observações
2960.1, 2937.4 e 2872.5	$\nu_{\text{(C-H)}}$ de alcanos	-
1627.5	$\nu_{\text{(C=O)}}$	Não há amida presente.
1466.3	$\delta_{\text{(C-H)}}$ de CH_2	-
740.0	$\phi_{\text{(CH}_2\text{)}}$ (3 ou mais) *	Grupo $-(\text{CH}_2)_3-$

* ϕ - Vibração de *rocking*.

1.7 – GC – 9ª Síntese em DCM – Via de adição de amina ao cloreto de acilo de ácido malônico



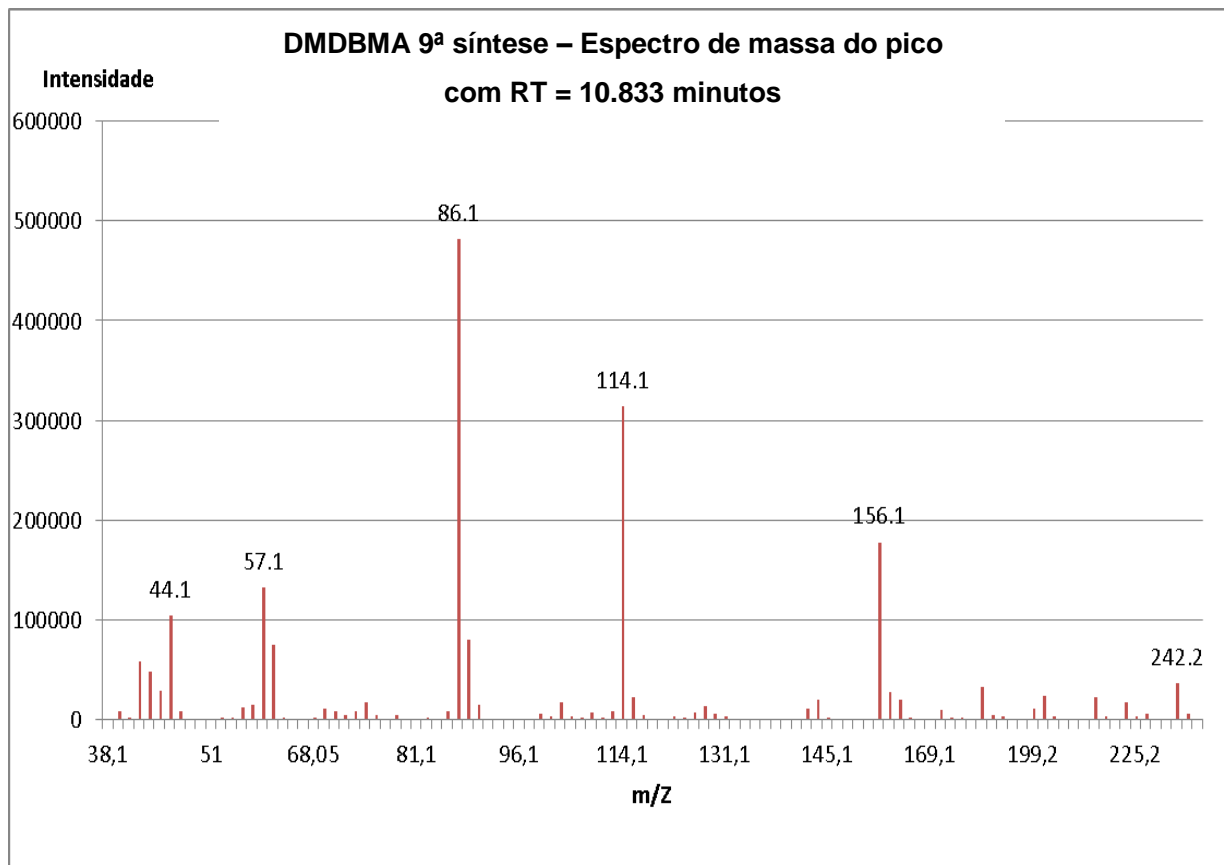
Area Percent Report

DMDBMA impura 9ª síntese

<i>Peak</i>	<i>R.T.</i>	<i>First</i>	<i>Max</i>	<i>Last</i>	<i>PK</i>	<i>Peak</i>	<i>corr.</i>	<i>corr.</i>	<i>% of total</i>
<i>#</i>	<i>Min</i>	<i>scan</i>	<i>scan</i>	<i>scan</i>	<i>TY</i>	<i>height</i>	<i>area</i>	<i>max</i>	
1	9.805	1473	1485	1497	M3	29854	670756	1.72%	1.665%
2	10.833	1629	1660	1759	M	2055524	39075345	100.00%	96.999%
3	13.829	2164	2170	2180	M	36724	538035	1.38%	1.336%

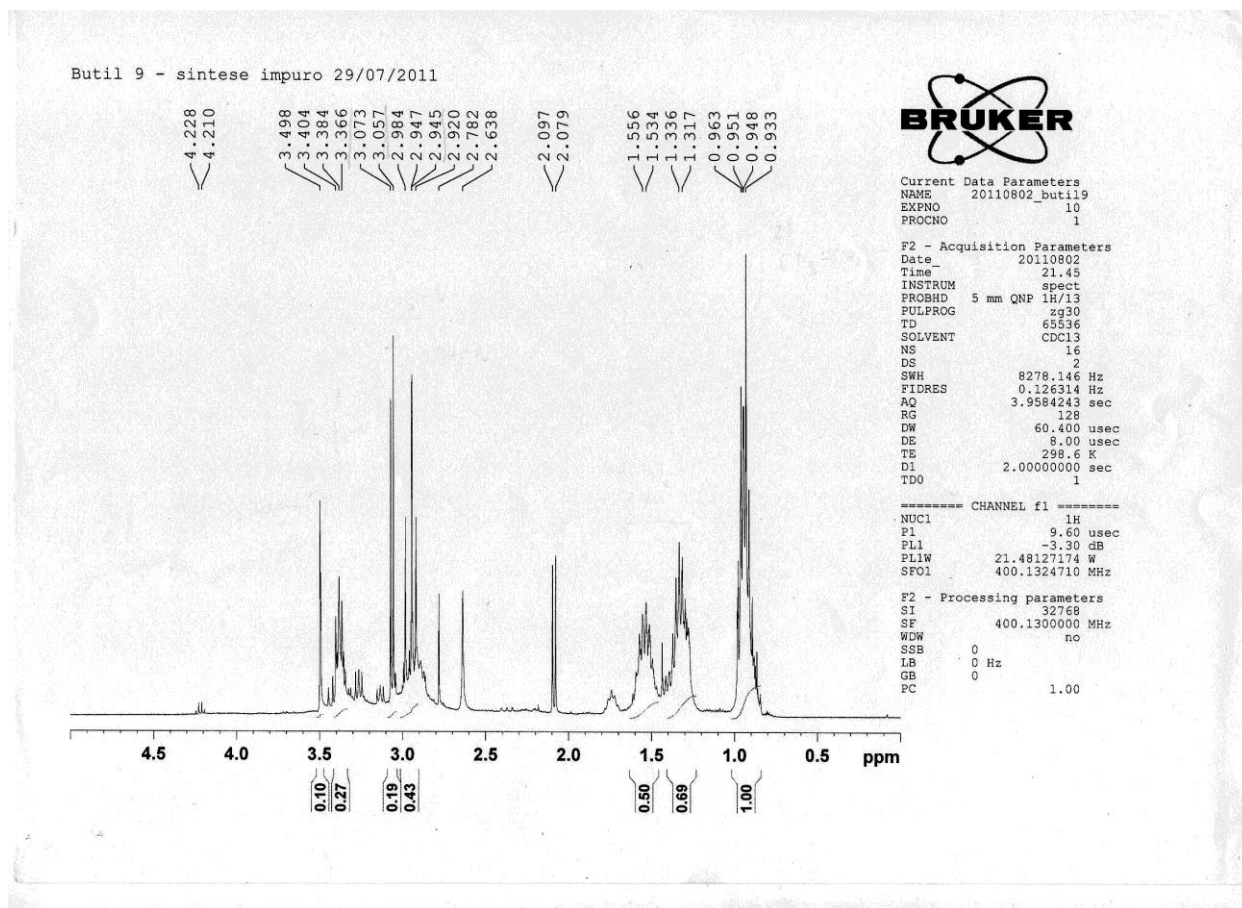
Sum of corrected areas: 40284135

1.8 – MS – 9ª Síntese em DCM – Via de adição de amina ao cloreto de acilo de ácido malônico



Dados de MS para DMDBMA	
Picos moleculares e de fragmentação (m/z)	
Valores esperados [29]	Valores obtidos
$C_{13}H_{26}N_2O_2 1^+ = 242$ (<1%)	242 (ião molecular)
$C_{13}H_{22}N_2O_2 1^+ = 238$ (5%)	-
$C_{12}H_{17}N_2O_2 1^+ = 221$ (5%)	-
$C_{10}H_{16}N_2O_2 1^+ = 196$ (5%)	-
$C_9H_{14}N_2O_2 1^+ = 182$ (5%)	-
$C_8H_{12}NO_2 1^+ = 154$ (40%)	156
$C_8H_{15}NO 1^+ = 141$ (5%)	-
$C_6H_{10}NO 1^+ = 112$ (47%)	114
$C_5H_{11}N 1^+ = 85$ (100%)	86 (pico base)
$C_4H_9 1^+ = 57$ (29%)	57

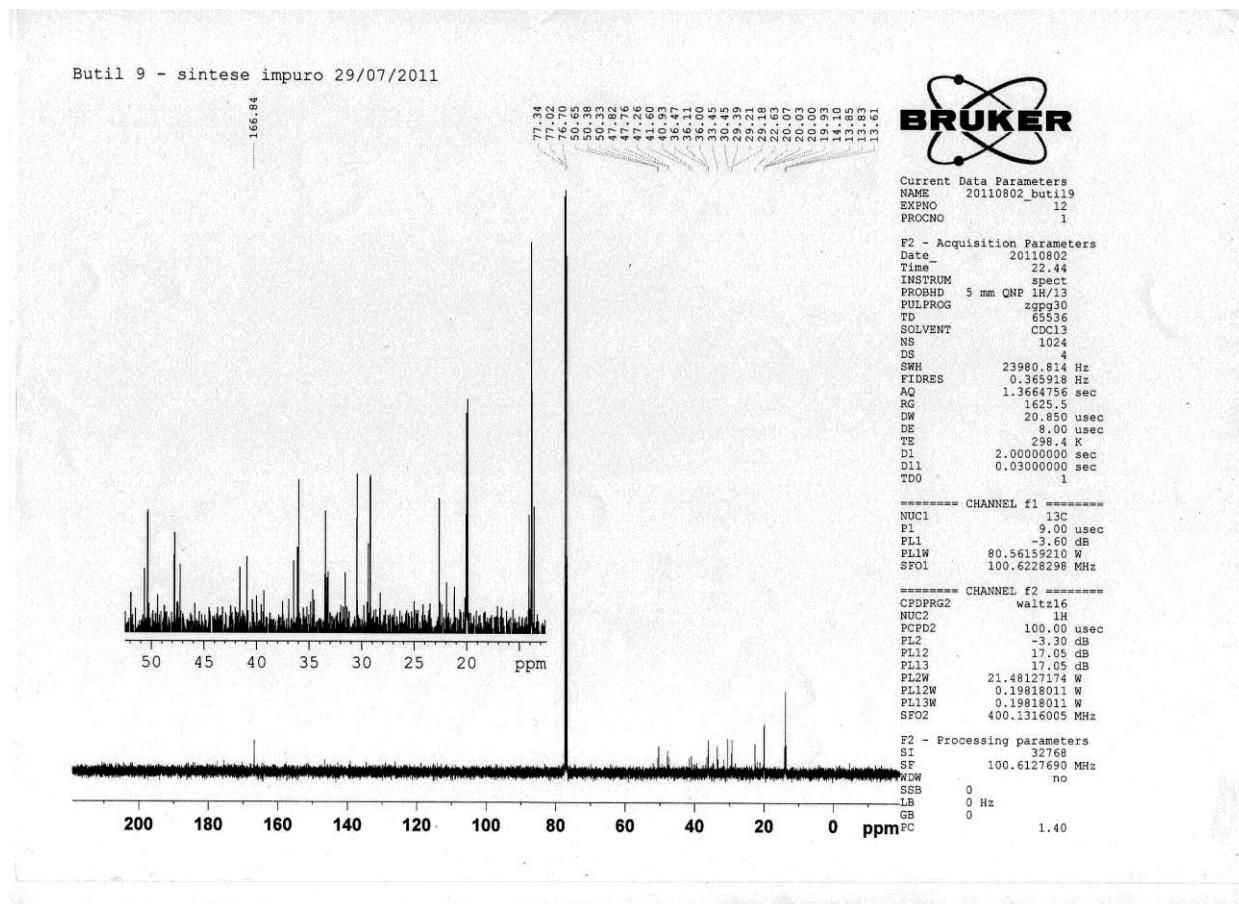
1.9 – ^1H -RMN – em CDCl_3



Dados de ^1H -RMN para DMDBMA	
Desvios químicos (ppm) em CDCl_3	
Valores esperados ^[29]	Valores obtidos
0.9 – 0.98; 6H, 2t, CH_3 -	0.933 – 0.963; 8H, m
1.29 – 1.60; 8H, 2m, $-(\text{CH}_2)_2$ -	1.317 – 1.556; 10H, 2m
2.94; 3H, s, N- CH_3	2.95 (sobrepuesto); 4H, m
3.03 – 3.07; 3H, s, N- CH_3	3.057 – 3.07; 2H, 2s
3.34 – 3.41; 4H, 2t, N- CH_2	3.366 – 3.404; 2H, m
3.49; 2H, CO- CH_2 -CO	3.498; 1H, s

Nota: s, singuleto; d, dubleto; t, tripleto; m, multipeto.

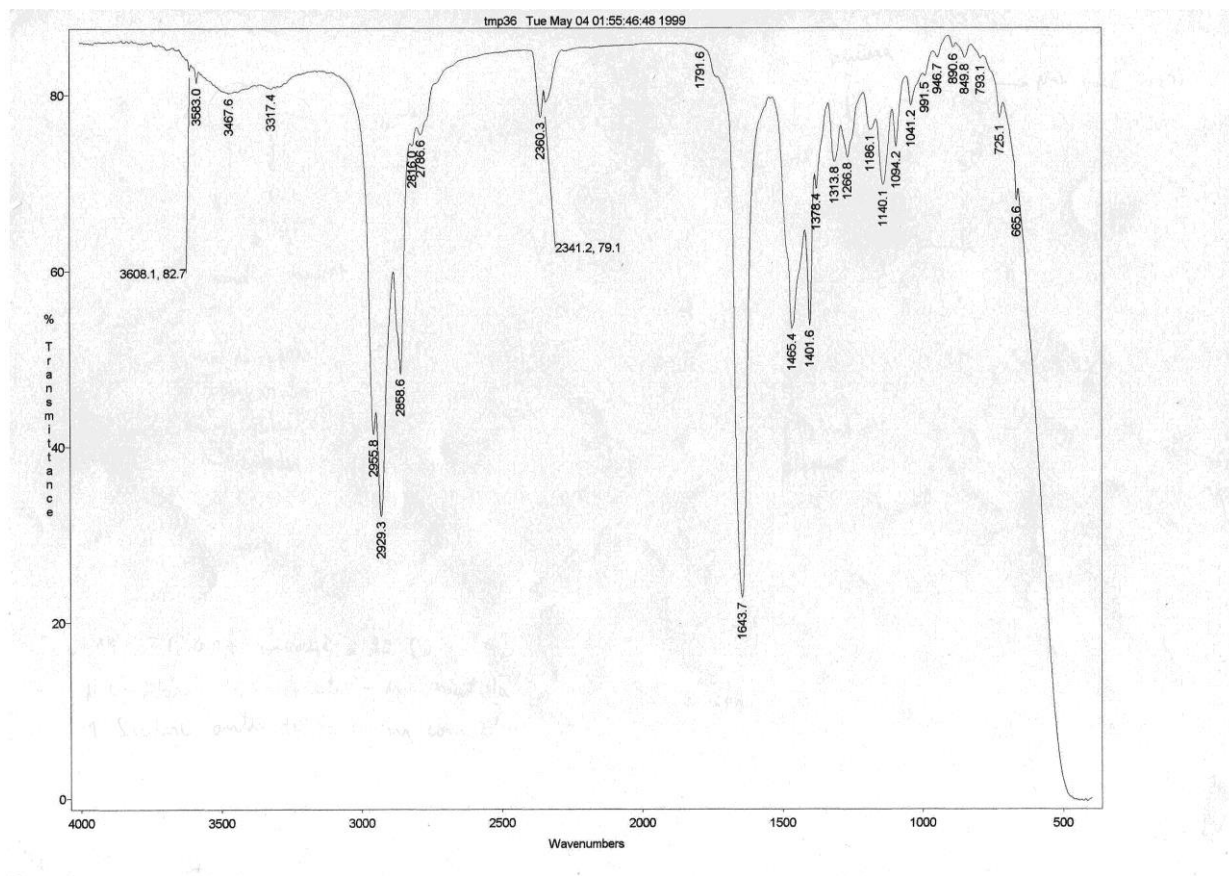
1.10 – ^{13}C -RMN – em CDCl_3



Dados de ^{13}C -RMN para DMDBMA em CDCl_3	
Desvios químicos (ppm)	
Valores esperados ^[29]	Valores obtidos
13.9; $-\text{CH}_3$	13.61 – 14.10
20.0; CH_3-CH_2-	19.93 – 20.07
27.8 – 32.9; $\text{N}-\text{CH}_3$	29.18 – 30.45
36.1; $\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{N}$	36.00 – 36.47
40.4 – 41.6; $\text{N}-\text{CH}_2$	40.93 – 41.6
47.8 – 50.4; $\text{CO}-\text{CH}_2-\text{CO}$	47.26 – 50.38
166.9; $\text{C}=\text{O}$	166.84
-	76.70 – 77.34; CDCl_3 ^[30]

2. DMDHMA

2.1 – FTIR 1ª síntese



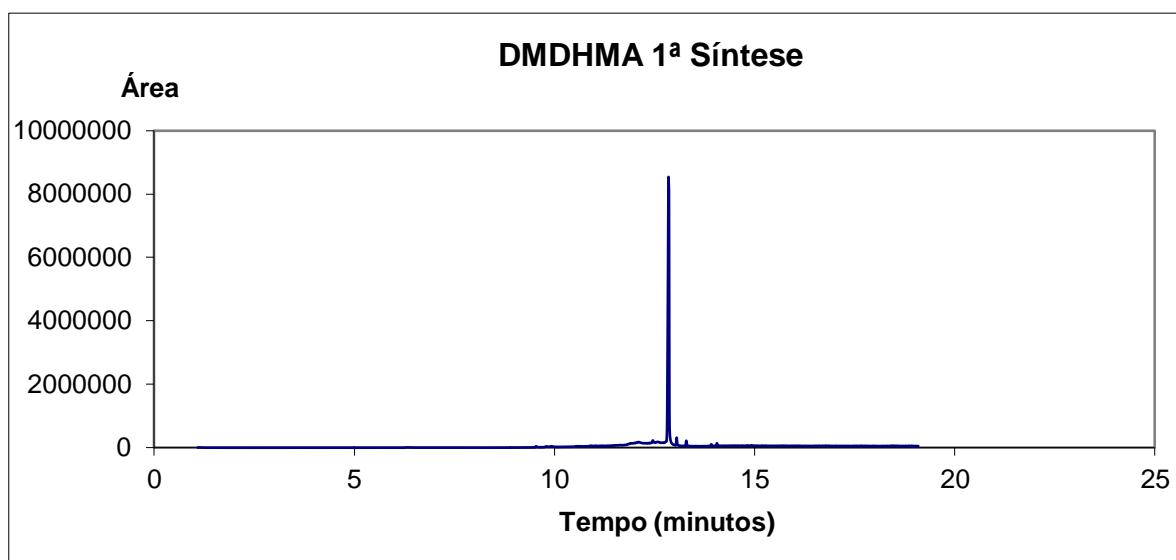
Bandas esperadas ^[23]: 2929, 2858, 1641, 1465 e 1402 cm^{-1}

Bandas atribuídas:

Banda / cm^{-1}	Atribuição	Observações
2955.8, 2929.3 e 2858.6	$\nu_{(\text{C-H})}$ de alcanos	-
1643.7	$\nu_{(\text{C=O})}$ de amida	-
1465.4	$\delta_{(\text{C-H})}$ de CH_2	-
1401.6	$\delta_{(\text{C-H})}$ de CH_2 ou $\delta_{(\text{C-H})}$ CH_3	-
725.1	$\phi_{(\text{CH}_2)}$ (3 ou mais) *	Grupo $-(\text{CH}_2)_5-$ de DMDHMA ou <i>N</i> -hexilmetilamina

* ϕ - Vibração de *rocking*.

2.2 – GC – 1ª síntese



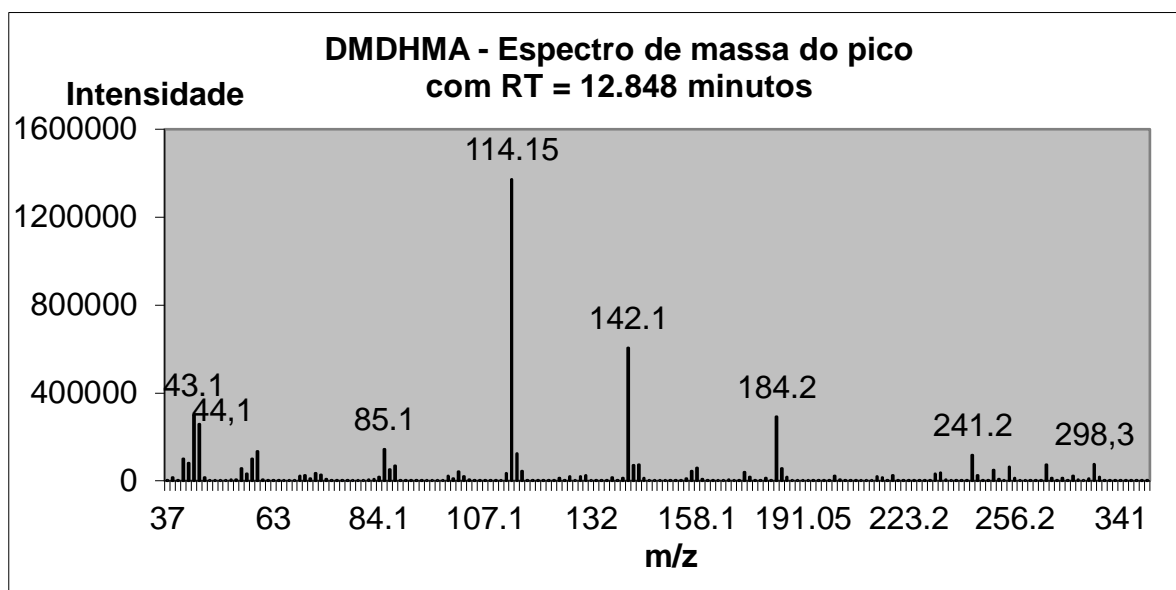
Area Percent Report

DMDHMA 1ª síntese

Peak #	R.T. min	First scan	Max scan	Last scan	PK TY	Peak height	corr. area	corr. Max	% of total
1	9.540	1435	1440	1454	M2	34030	769357	0.40%	0.378%
2	9.793	1472	1483	1493	M5	17733	630297	0.33%	0.310%
3	9.928	1494	1506	1529	M9	18818	884666	0.46%	0.435%
4	12.460	1925	1937	1946	M2	73426	1328394	0.69%	0.653%
5	12.848	1984	2003	2032	M	8511997	191901423	100.00%	94.285%
6	13.054	2033	2038	2050	M	251498	3469128	1.81%	1.704%
7	13.294	2074	2079	2094	M	175101	2879781	1.50%	1.415%
8	13.917	2182	2185	2194	M3	55525	749342	0.39%	0.368%
9	14.058	2204	2209	2215	M	83230	921421	0.48%	0.453%

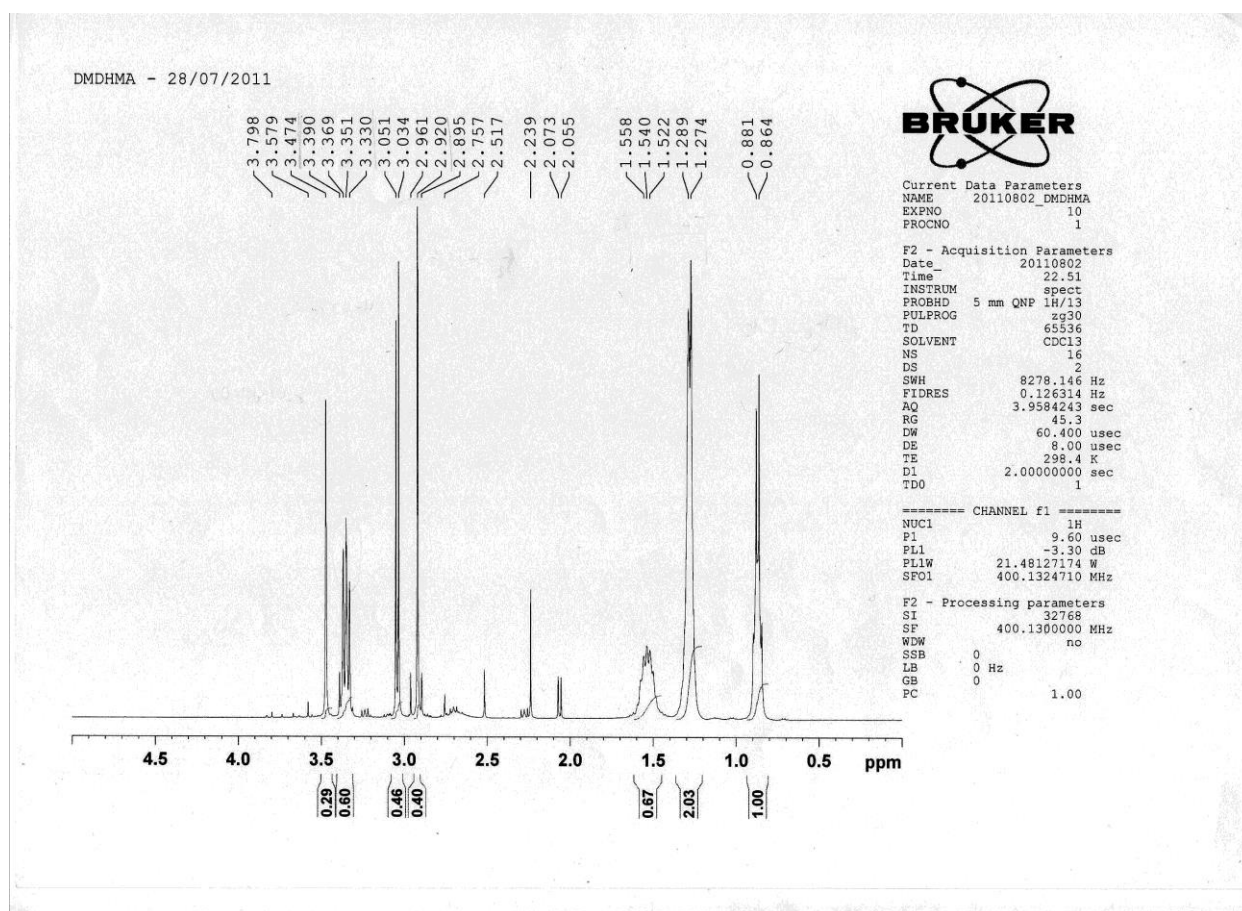
Sum of corrected areas: 203533808

2.3 – MS – 1ª síntese



Dados de MS para DMDHMA	
Picos moleculares e de fragmentação (m/z)	
Valores esperados ^[23]	Valores obtidos
298 (M ⁺ , 5%)	298 (ião molecular)
184 (17%)	184
142 (37%)	142
114 (100%)	114 (pico base)
85 (18%)	85
44 (35%)	44
43 (50%)	43

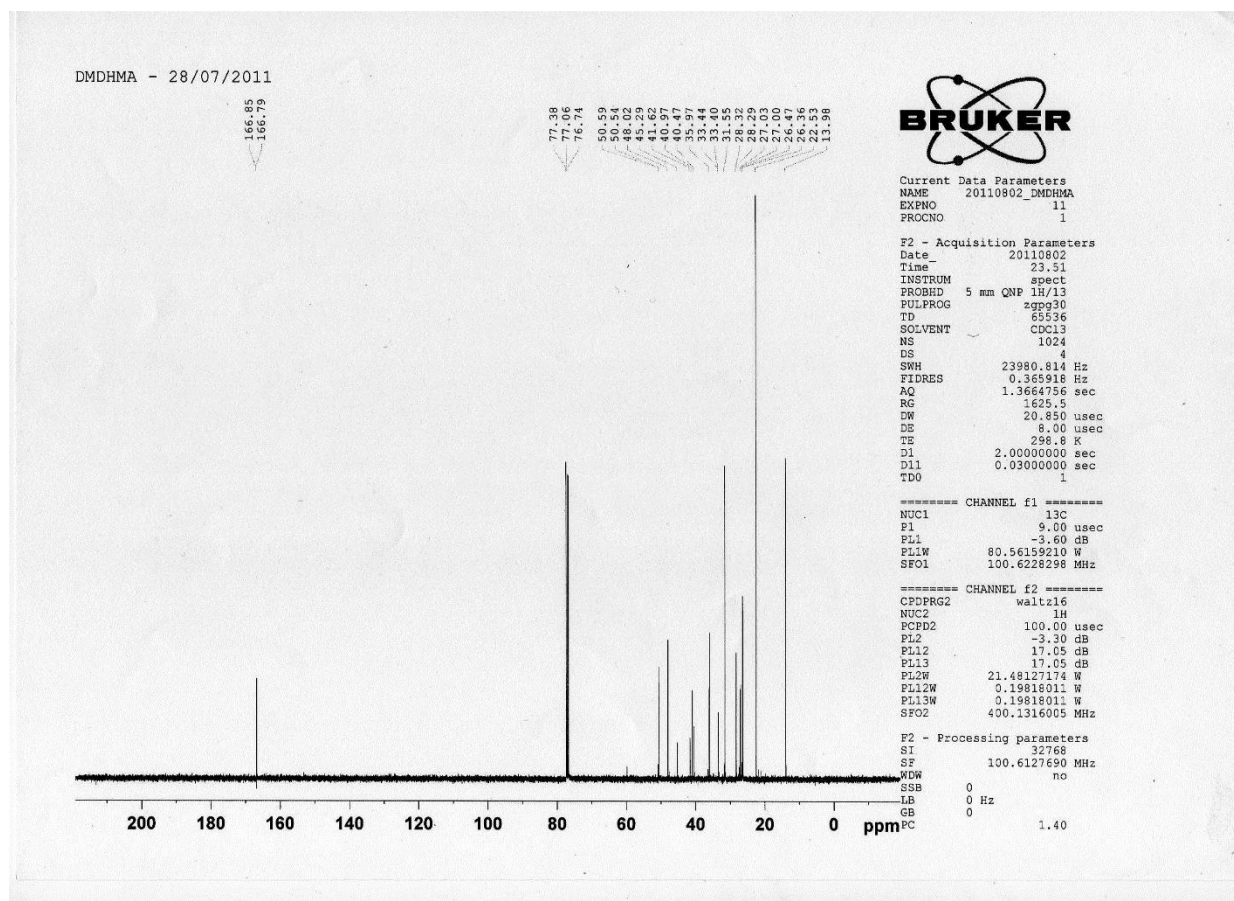
2.4 – ^1H -RMN – em CDCl_3



Dados de ^1H -RMN para DMDHMA	
Desvios químicos (ppm) em CDCl_3	
Valores esperados ^[23]	Valores obtidos
0.89; 6H, t, $-\text{CH}_3$	0.86 – 0.88; 6H, m
1.26 – 1.52; 16H, 2m, $-(\text{CH}_2)_4$	1.27 – 1.56; 17H, 2m
2.90 – 3.10; 6H, 2 s, $\text{CH}_3\text{-N}$	2.92 – 3.05; 5H, 1s 1m
3.35; 4H, t, $\text{CH}_2\text{-N}$	3.35; 4H, m
3.46; 2H, s, $\text{CO-CH}_2\text{-CO}$	3.47; 2H, s

Nota: s, singuleto; d, dubleto; t, tripleto; m, multipeto.

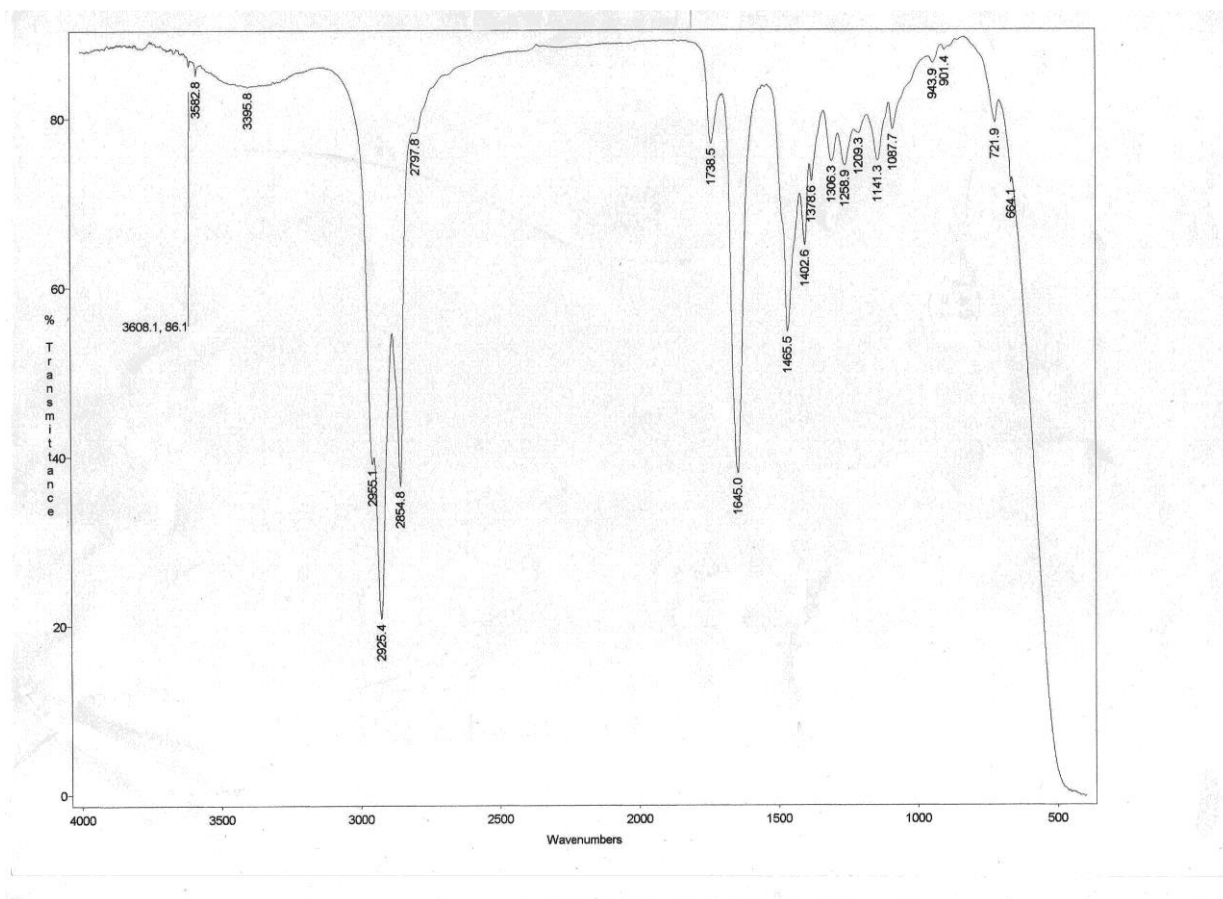
2.5 – ^{13}C -RMN – em CDCl_3



Dados de ^{13}C -RMN para DMDHMA	
Desvios químicos (ppm) em CDCl_3	
Valores esperados ^[23]	Valores obtidos
14.1	13.98; $-\text{CH}_3$
22.6	22.53; CH_3-CH_2-
26.4	26.36; $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$
27.1	27.00; $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_2-\text{CH}_2-$
31.6	31.55; $\text{N}-\text{CH}_3$
33.5	33.44; $\text{N}-\text{CH}_3$
36.1	35.97; $\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{N}$
40.5	40.47; $\text{N}-\text{CH}_2$
41.7	41.62; $\text{N}-\text{CH}_2$
50.6	50.59; $\text{CO}-\text{CH}_2-\text{CO}$
166.9	166.85; $\text{C}=\text{O}$
-	76.74 – 77.38; CDCl_3

3. DMDBTDMA

3.1 – FTIR



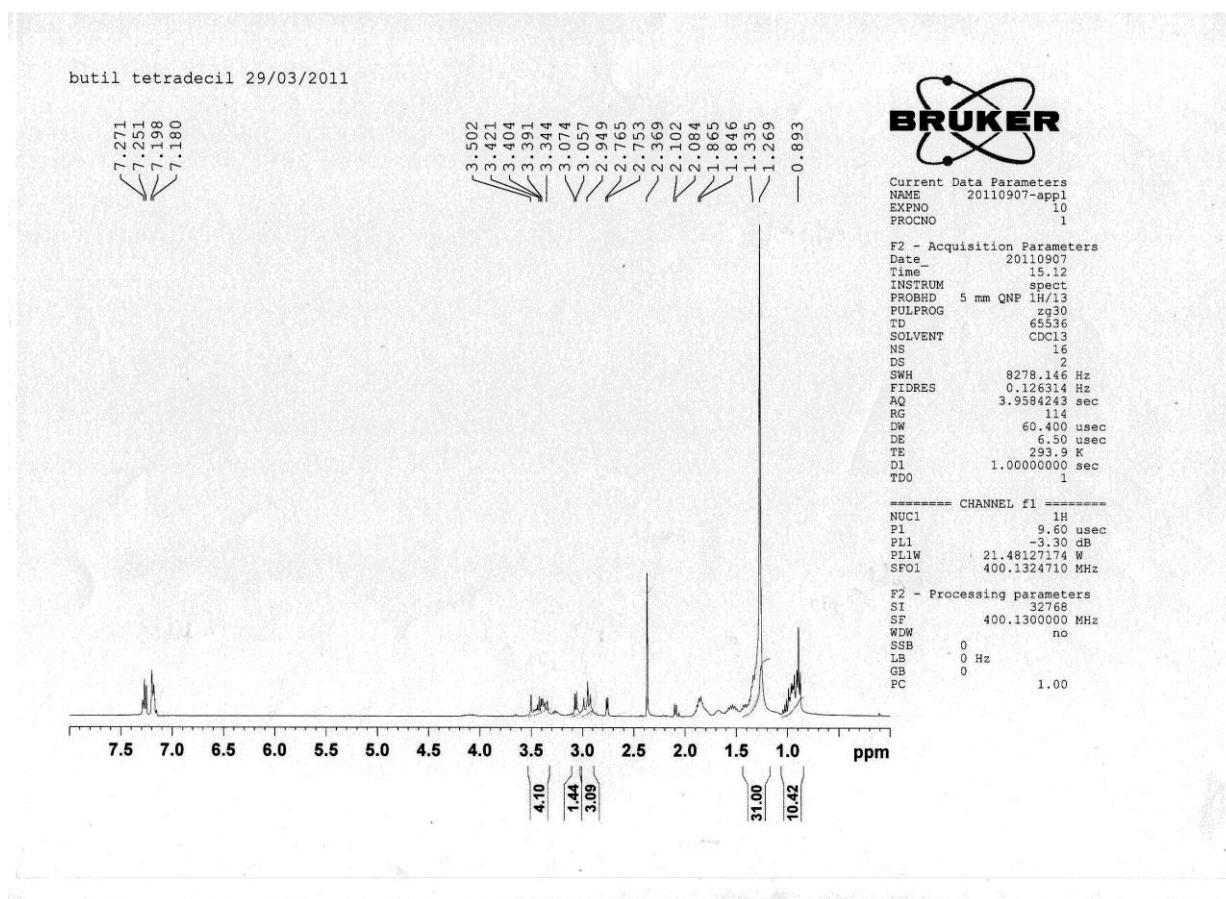
Bandas esperadas ^[16]: 1642, 1468, 1081 cm^{-1}

Bandas atribuídas:

Banda / cm^{-1}	Atribuição	Observações
2955.1, 2925.4 e 2854.8	$\nu_{(\text{C-H})}$ de alcanos	Bandas com intensidade muito superior à de DMDBMA.
1645.0	$\nu_{(\text{C=O})}$ de amida	-
1465.5	$\delta_{(\text{C-H})}$ de CH_2	-
1087.7	$\nu_{(\text{C-C})}$	-
721.9	$\phi_{(\text{CH}_2)}$ (3 ou mais) *	Grupo $-(\text{CH}_2)_3-$ ou $-(\text{CH}_2)_{13}-$

* ϕ - Vibração de *rocking*.

3.2 – ^1H -RMN – em CDCl_3

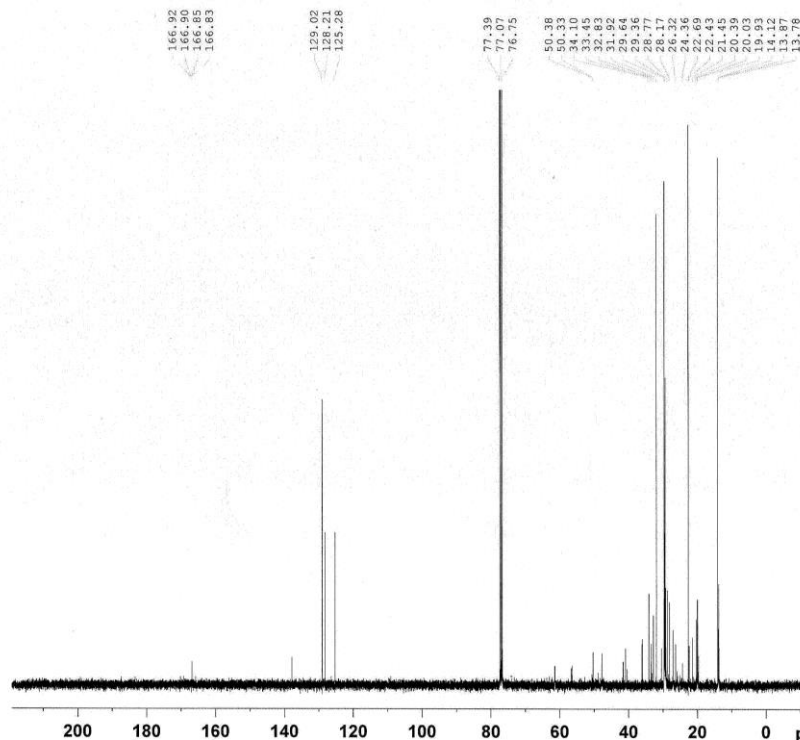


Dados de ^1H -RMN para DMBTDMA	
Desvios químicos (ppm) em CDCl_3	
Valores esperados ^[16]	Valores obtidos
0.89 – 0.95; 9H, m, $-\text{CH}_3$	0.89; 11H, m
1.1 – 1.3; 29H, m, $\text{C}_{14}\text{H}_{29}$	1.27 – 1.33; 33H, m
1.4; 4H, d, CH_2	Não é possível observar.
2.9 – 3.0; 6H, m, N-CH_3	2.95 – 3.0; 5H, m
3.2 – 3.5; 4H, m, CO-CH-CO e N-CH_2	3.3 – 3.5; 4H, m
Tolueno usado na síntese: 2.369 ($-\text{CH}_3$) e 7.180 – 7.271 ($=\text{CH-}$)	

Nota: s, singuleto; d, dubleto; t, tripleto; m, multipeto.

3.3 – ^{13}C -RMN – em CDCl_3

butil tetradecil 29/03/2011



Current Data Parameters
NAME 20110909-appl
EXPNO 11
PROCNO 1

F2 - Acquisition Parameters
Date_ 20110909
Time 21.13
INSTRUM spect
PROBHD 5 mm QNP 1H/13
PULPROG zgpg30
TD 65536
SOLVENT CDCl3
NS 2048
DS 4
SWH 23980.814 Hz
FIDRES 0.365918 Hz
AQ 1.3664756 sec
RG 90.5
DW 20.850 usec
DE 6.50 usec
TE 294.6 K
D1 2.00000000 sec
D11 0.03000000 sec
TD0 1

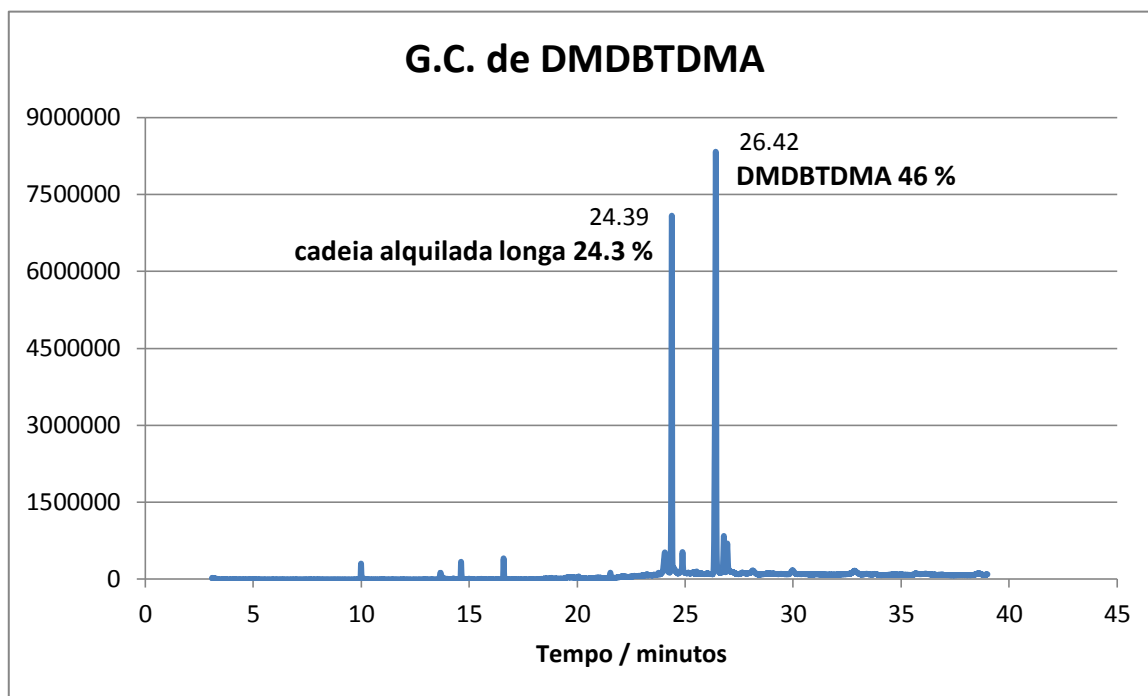
===== CHANNEL f1 =====
NUC1 13C
P1 9.00 usec
PL1 -3.60 dB
PL1W 80.56159210 W
SFO1 100.6228298 MHz

===== CHANNEL f2 =====
CPDPRG2 waltz16
NUC2 1H
PCPD2 100.00 usec
PL2 -3.30 dB
PL12 17.05 dB
PL13 17.05 dB
PL12W 21.48127174 W
PL12W 0.19818011 W
PL13W 0.19818011 W
SFO2 400.1316005 MHz

F2 - Processing parameters
SI 32768
SF 100.6127690 MHz
WDW no
SSB 0
LB 0 Hz
GB 0
PC 1.40

Dados de ^{13}C -RMN para DMBTDMA em CDCl_3	
Desvios químicos (ppm)	
Valores esperados ^[16]	Valores obtidos
15	13.78 – 14.1; -CH₃
20	19.93 – 20.39; -CH₂-
-	28.17 – 29.64; N-CH₃
-	32.82; CH₂-CH₂-N
-	33.45; N-CH₂
50	50.38; CO-CH-CO
170	166.9; C=O
Tolueno usado na síntese ^[30] : 21.45, 129.0, 128.2, 125.3	
76.75 – 77.39; CDCl₃	

3.4 – GC

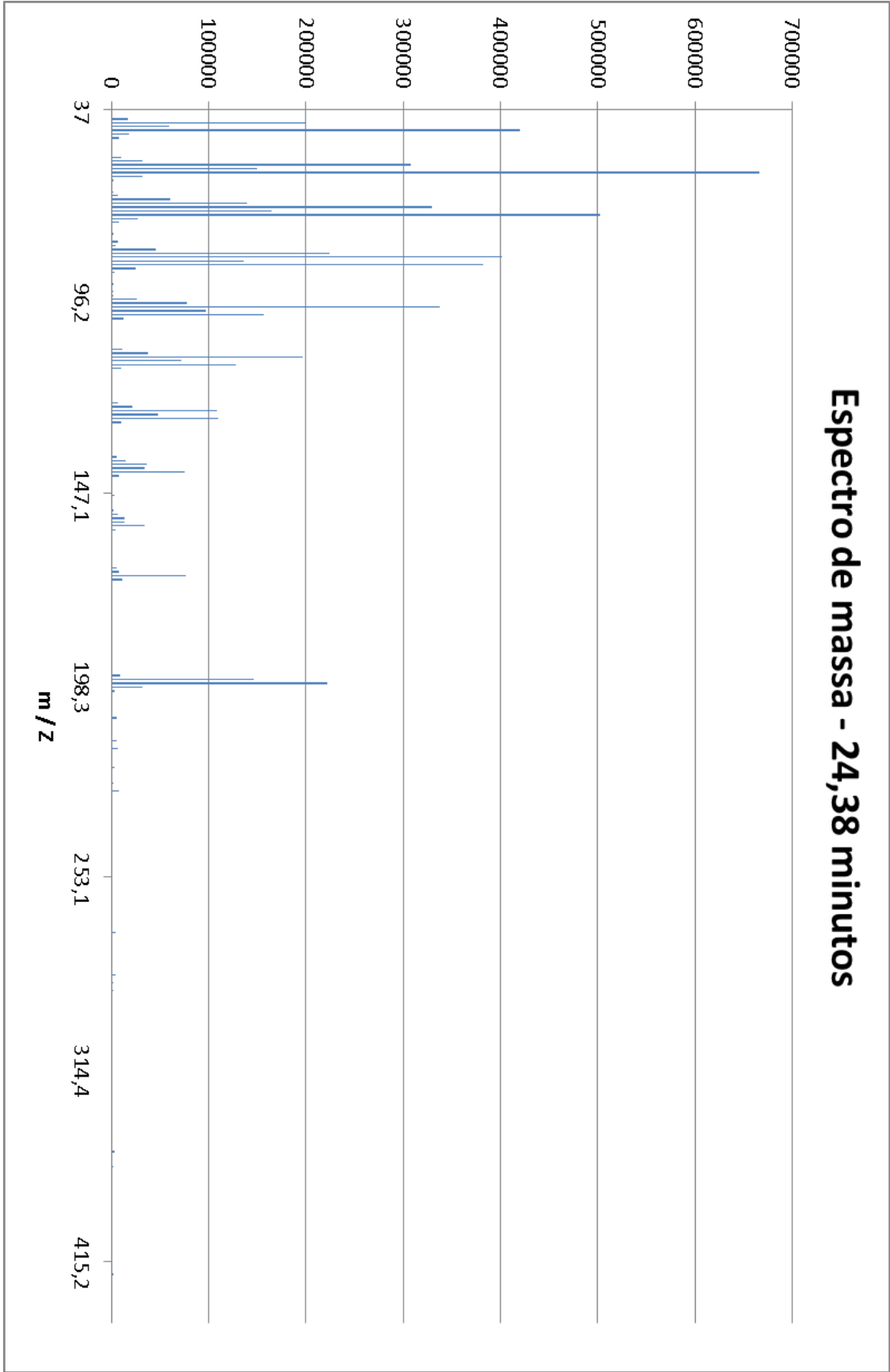


Area Percent Report

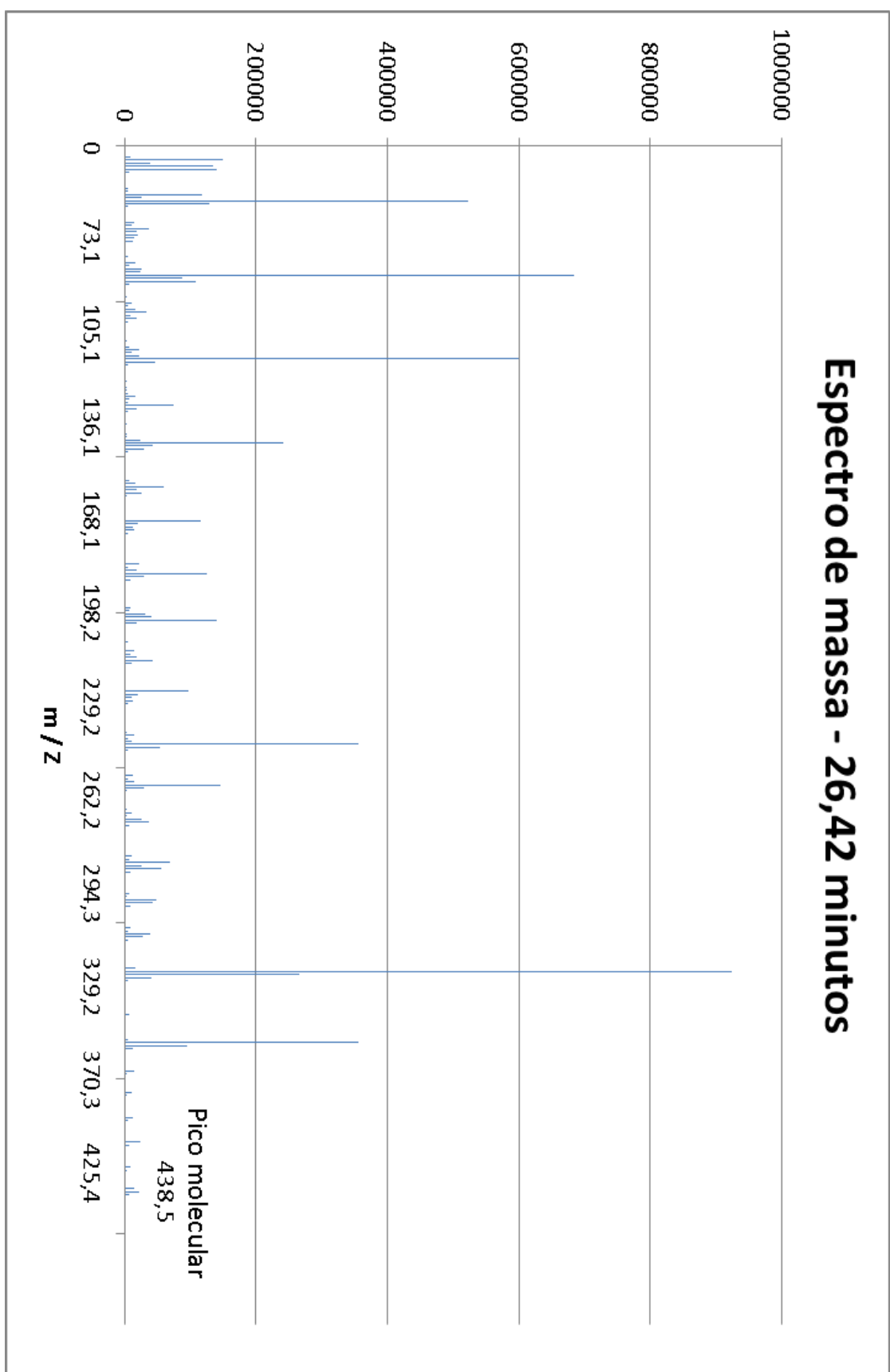
peak #	R.T. min	first scan	max scan	last scan	PK TY	peak height	corr. area	corr. % max.	% of total
1	9.995	1163	1177	1191	BV	291209	5610282	1.77%	0.815%
2	13.679	1761	1804	1867	BB 6	122629	7144719	2.25%	1.038%
3	14.631	1952	1966	1988	BV	331027	7139887	2.25%	1.037%
4	16.599	2289	2301	2320	PV	396269	8257963	2.60%	1.200%
5	19.496	2757	2794	2801	BV 10	8060	285057	0.09%	0.041%
6	20.077	2886	2893	2911	VB 2	31474	692118	0.22%	0.101%
7	21.540	3133	3142	3155	VV 2	100454	2269167	0.71%	0.330%
8	22.081	3207	3234	3237	VV 2	10470	732748	0.23%	0.106%
9	22.116	3237	3240	3255	VV 2	11534	351229	0.11%	0.051%
10	23.238	3424	3431	3442	VV 3	35659	1044791	0.33%	0.152%
11	23.767	3502	3521	3533	VV 7	54468	2718918	0.86%	0.395%
12	24.061	3537	3571	3607	VV 3	449171	39484155	12.44%	5.737%
13	24.390	3607	3627	3637	VV	6961509	167455017	52.75%	24.331%
14	24.460	3637	3639	3671	VV	143738	10710234	3.37%	1.556%
15	24.819	3676	3700	3703	VV	93144	5648473	1.78%	0.821%
16	24.883	3703	3711	3740	VV	448028	16260910	5.12%	2.363%
17	25.383	3779	3796	3808	VV 7	54103	3874622	1.22%	0.563%
18	25.536	3808	3822	3833	VV	66129	3020662	0.95%	0.439%
19	26.423	3949	3973	4004	VV	8236563	317453756	100.00%	46.126%
20	26.617	4004	4006	4008	VV 3	31825	347743	0.11%	0.051%
21	26.793	4015	4036	4052	VV	740253	28832093	9.08%	4.189%
22	26.952	4052	4063	4124	VV	592134	28529350	8.99%	4.145%
23	27.645	4166	4181	4185	PV	16047	682127	0.21%	0.099%
24	27.680	4185	4187	4193	VV 7	11316	175774	0.06%	0.026%
25	28.127	4248	4263	4308	VV 7	67381	6663841	2.10%	0.968%
26	29.966	4550	4576	4617	PV 6	78349	7651078	2.41%	1.112%
27	32.851	5041	5067	5109	VV 6	72327	9488987	2.99%	1.379%
28	35.683	5525	5549	5575	PV 6	28821	2405056	0.76%	0.349%
29	38.591	6006	6044	6068	VV 8	30232	3305100	1.04%	0.480%

Sum of corrected areas: 688235855

3.5 – Espectro de massa do pico a 24.39 minutos (GC)



3.6 – Espectro de massa do pico a 26.42 minutos (GC)



4. DMDHTDMA

4.1 – TLC DMDHTDMA – reveladas em iodo, efectuadas no decorrer da síntese



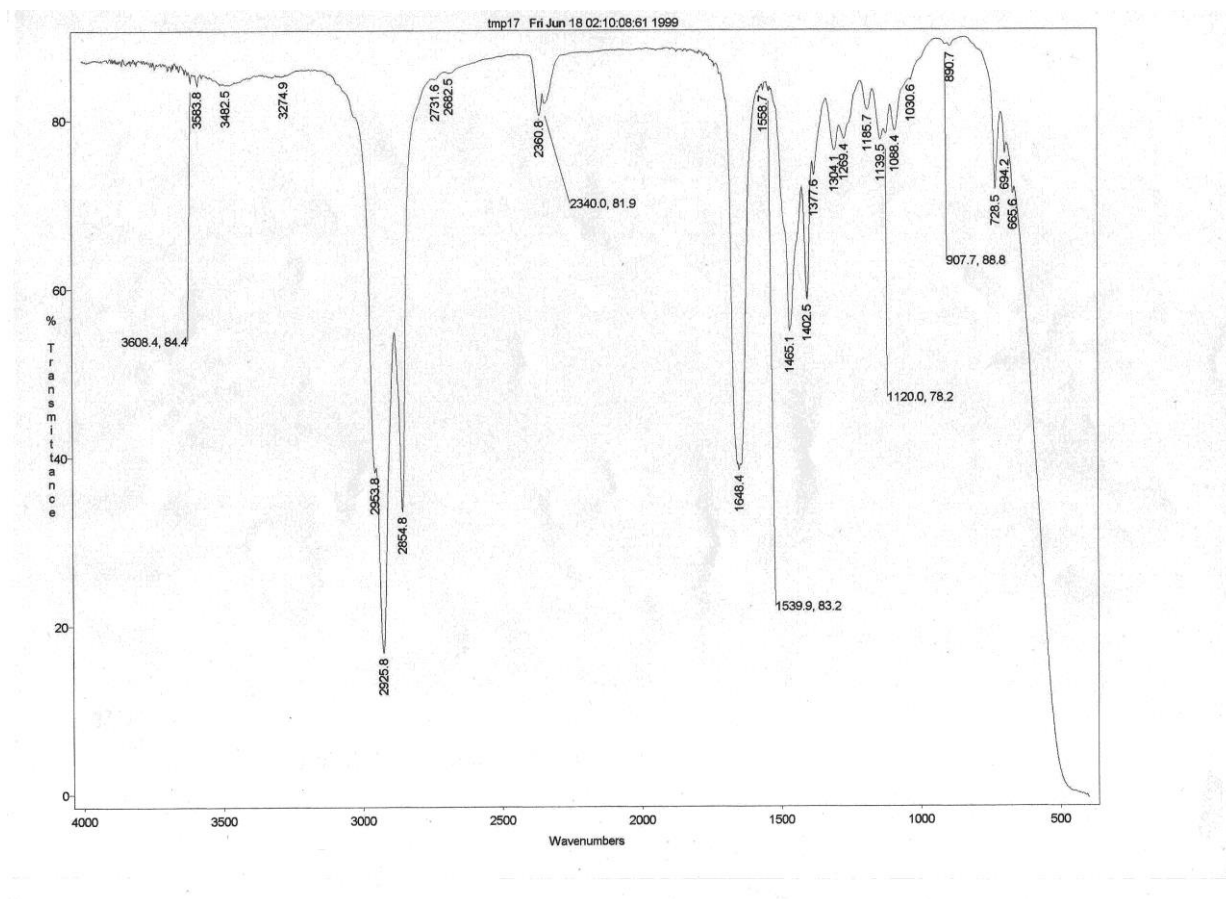
Legenda:

Placa 1: estado da mistura reaccional a 0 horas de refluxo; da esquerda para a direita, DMDHMA, 1-Bromotetradecano de $R_f = 0.79$, produto da síntese de $R_f = 0.32$. Nota: a mancha de DMDHMA ficou sobrecarregada não devendo ser considerada para efeitos de comparação.

Placa 2: estado da mistura reaccional a 12 horas de refluxo; da esquerda para a direita: DMDHMA de $R_f = 0.13, 0.44$ e 0.69 ; 1-Bromotetradecano de $R_f = 0.78$; produto da síntese de $R_f = 0.51$.

Placa 3 – estado da mistura reaccional a 35 horas e 40 minutos de refluxo; da esquerda para a direita: produto da síntese com $R_f = 0.47$ e DMDHMA. Nota: a mancha de DMDHMA ficou sobrecarregada não devendo ser considerada para efeitos de comparação.

4.2 – FTIR

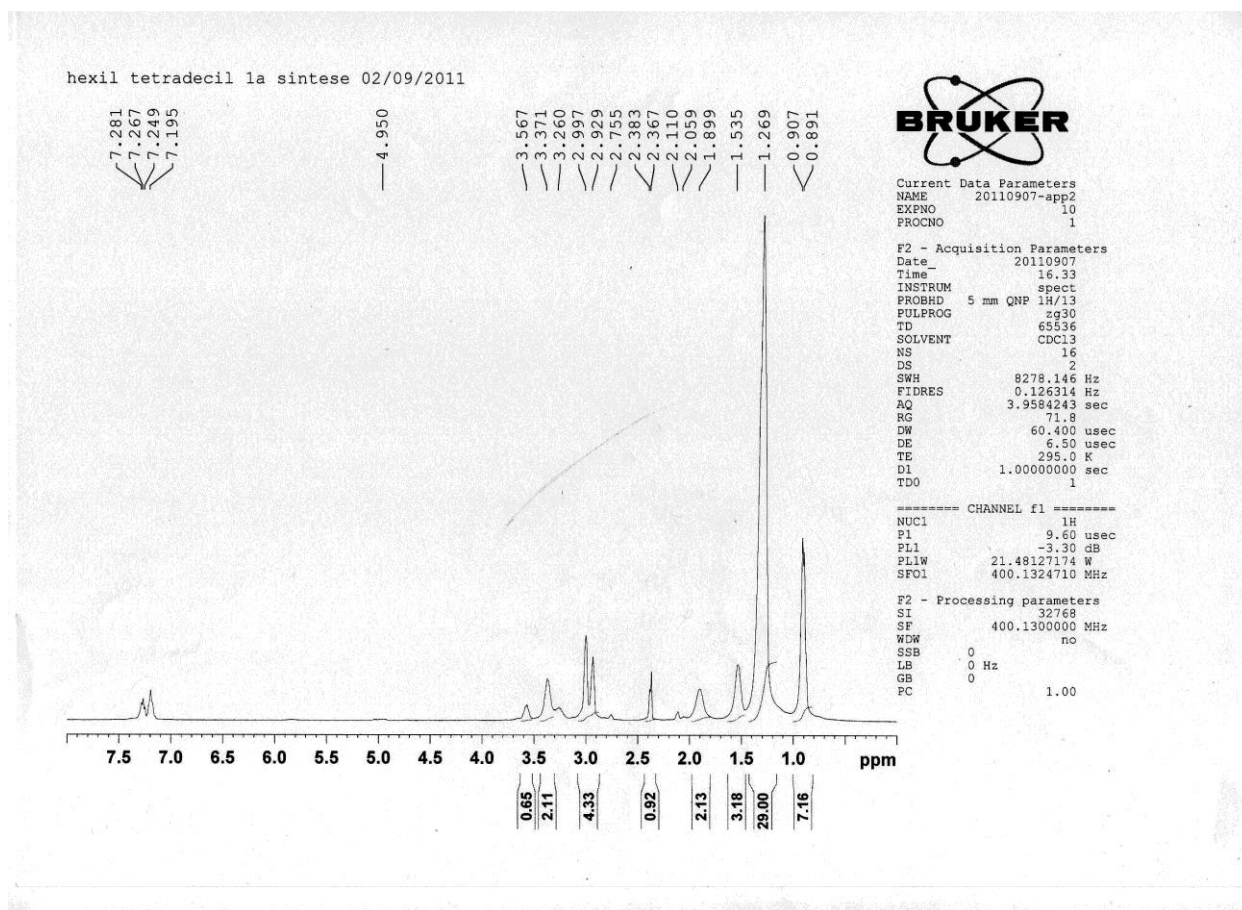


Bandas atribuídas:

Banda / cm ⁻¹	Atribuição	Observações
2953.8, 2925.8 e 2854.8	$\nu_{(C-H)}$ de alcanos	Bandas com intensidade muito superior às de DMDHMA.
1648.4	$\nu_{(C=O)}$ de amida	-
1465.1	$\delta_{(C-H)}$ de CH ₂	-
728.5	$\phi_{(CH_2)}$ (3 ou mais) *	Grupo $-(CH_2)_5-$ ou $-(CH_2)_{13}-$

* ϕ - Vibração de *rocking*.

4.3 – ^1H -RMN – em CDCl_3

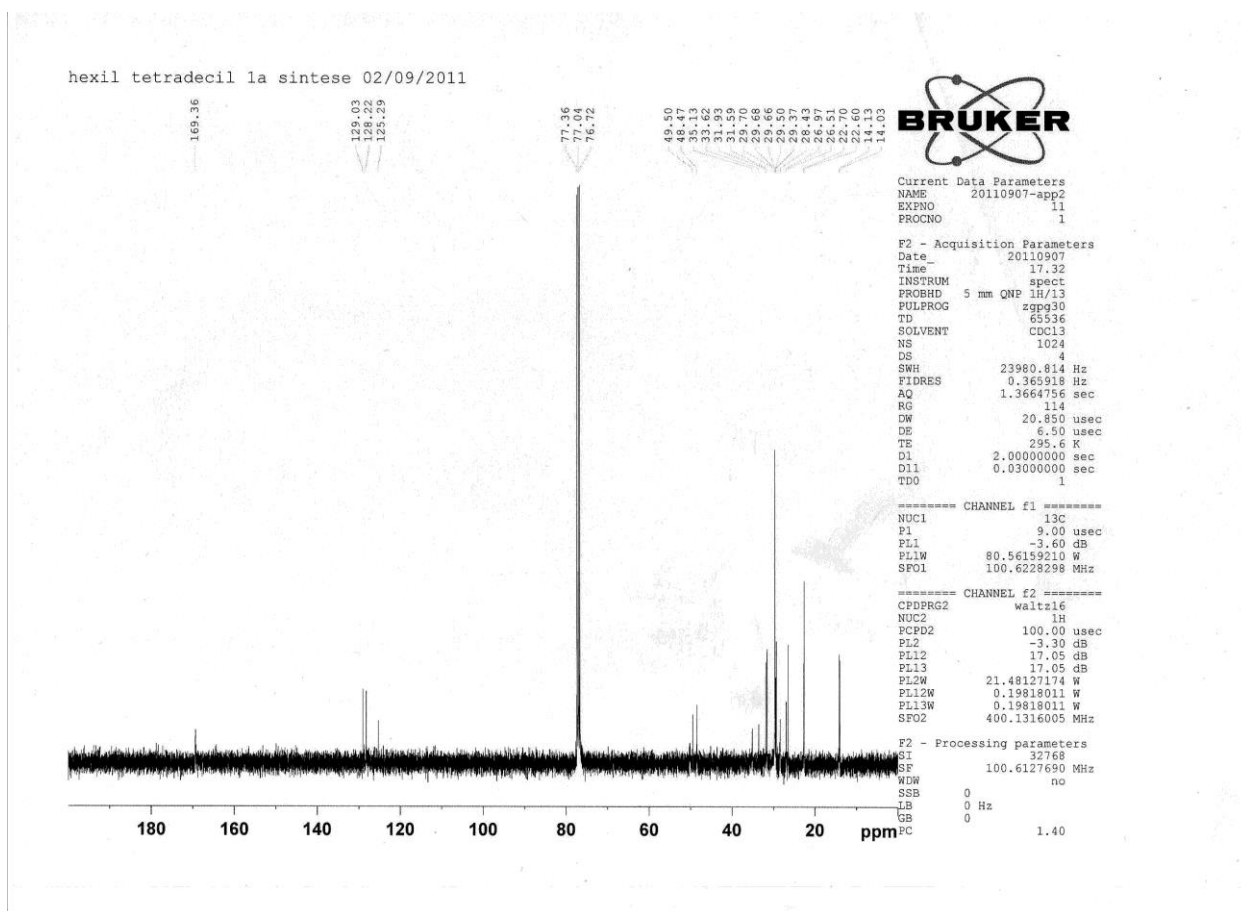


Dados de ^1H -RMN para DMDHTDMA
Desvios químicos (ppm) em CDCl_3
Valores obtidos
0.891 – 0.907; 9H, $-\text{CH}_3$
1.1 – 1.3; 37H, $(\text{CH}-\text{CH}_2-(\text{CH}_2)_{12}-\text{CH}_3$ e $\text{N}-(\text{CH}_2)_2-(\text{CH}_2)_3-\text{CH}_3$)
1.535; 4H, $\text{CH}-\text{CH}_2-$
1.899; 3H, $\text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}_2^*$
2.929 – 2.997; 6H, $\text{N}-\text{CH}_3$
3.26 – 3.371; 3H, $\text{N}-\text{CH}_2^*$
3.567; 1H $\text{CO}-\text{CH}-\text{CO}$
Tolueno usado na síntese: 2.367-2.383 (CH_3) e 7.195-7.281 ($=\text{CH}-$)

*A integração esperada de acordo com a atribuição efectuada seria de 4 e não de 3 prótons.

Nota: s, singuleto; d, dubleto; t, tripleto; m, multipeto.

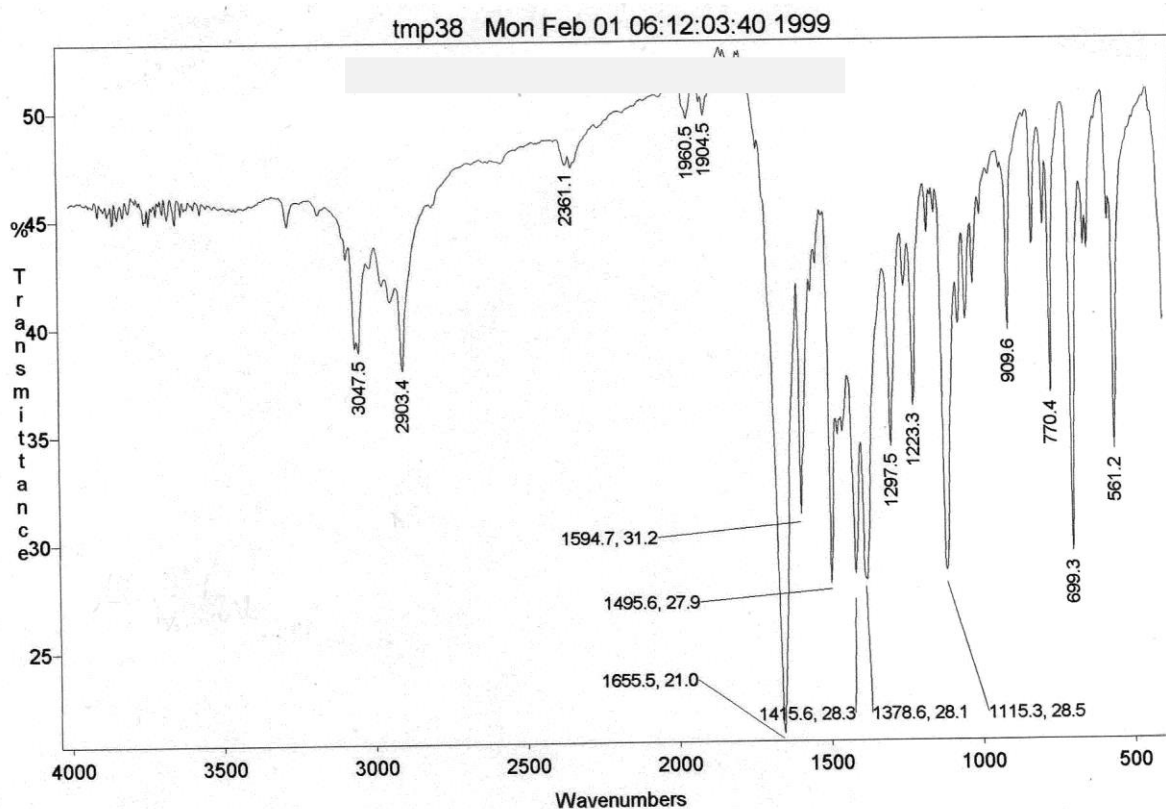
4.4 – ^{13}C -RMN – em CDCl_3



Dados de ^{13}C -RMN para DMDHTDMA de CDCl_3
Desvios químicos atribuídos (ppm)
14.1; $-\text{CH}_3$
22.6 – 29.7; $\text{N-CH}_2-(\text{CH}_2)_{12}-\text{CH}_3$
31.59 – 31.93; N-CH_3
33.62 e 35.13; N-CH_2
48.47 – 49.5; CO-CH-CO
169.3 C=O
Tolueno usado na síntese ^[30] : 129.03, 128.22, 125.29
76.72 – 77.36; CDCl_3

5. DMDPHTDGA

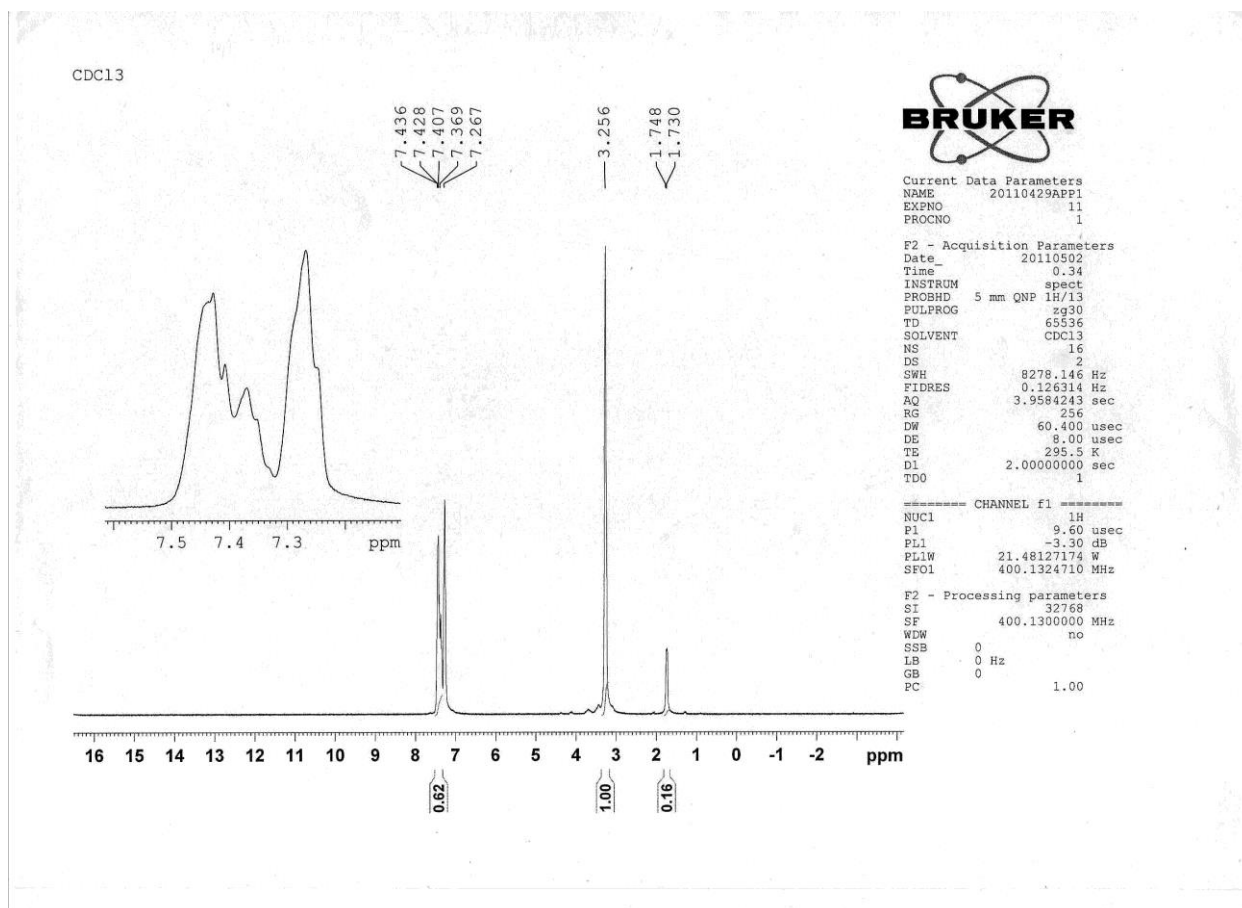
5.1 – FTIR – 1ª síntese



Bandas atribuídas:

Banda / cm^{-1}	Atribuição	Observações
1655.5	$\nu_{(\text{C}=\text{O})}$ de amida	-
1594.7 e 1495.6	$\nu_{(\text{C}=\text{C}-\text{C})}$ de anel aromático	-
1223.3	$\delta_{(\text{C}-\text{H})}$ aromático	-
770.4	C-H de fenil monosubstituído	-
699.3	-CH ₂ -S- tioéter	-

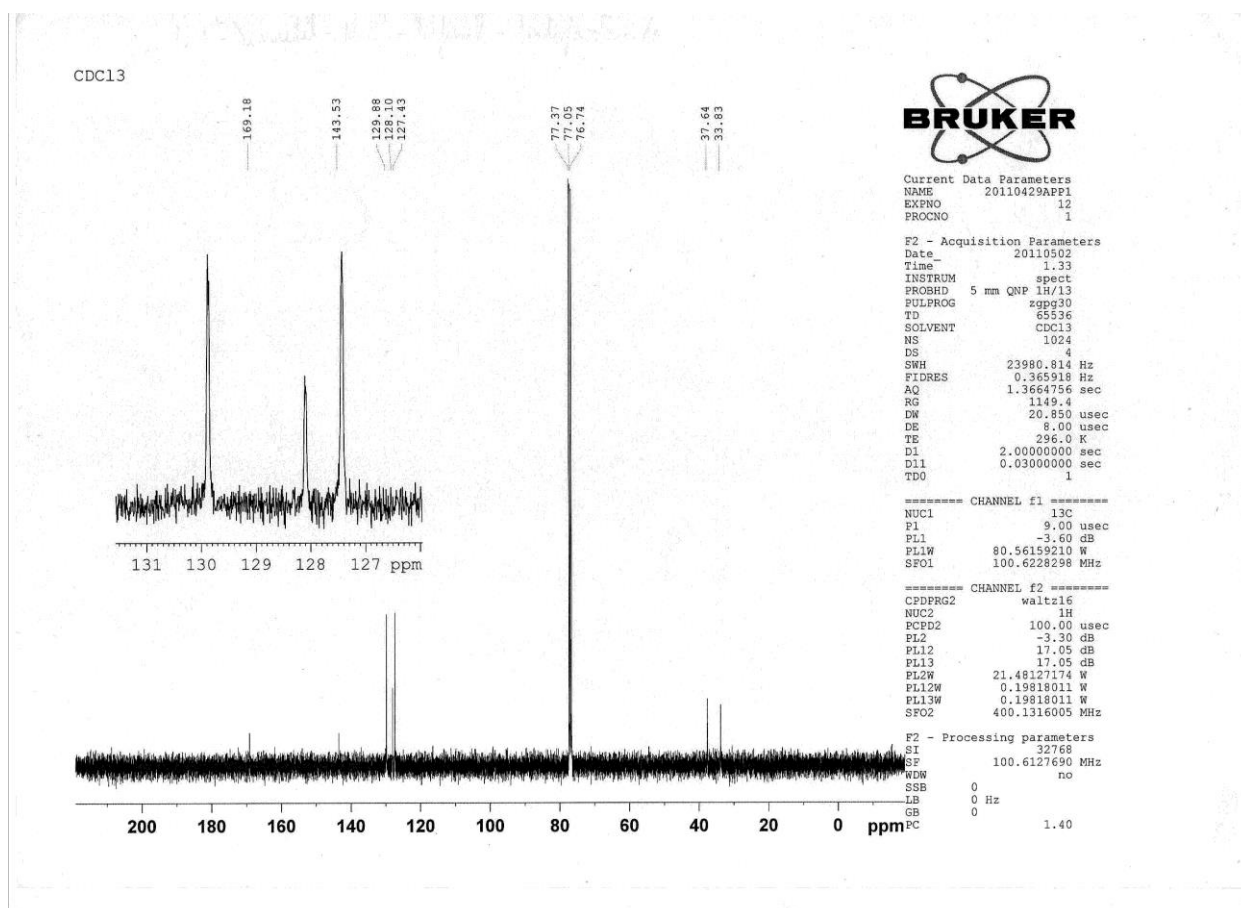
5.2 – ^1H -RMN – em CDCl_3



Dados de ^1H -RMN para DMDPHTDGA	
Desvios químicos (ppm) em CDCl_3	
Valores esperados	Valores obtidos
-	1.74 e 1.73 (impureza)
3.23 – 3.42 grupos CH_2 e N-CH_3	3.256; 12H
7.33 – 7.44 ($=\text{CH-}$ anel aromático)	7.436 – 7.369; 8H, m
Pico sobreposto de CHCl_3 em CDCl_3 ^[30] : 7.26	

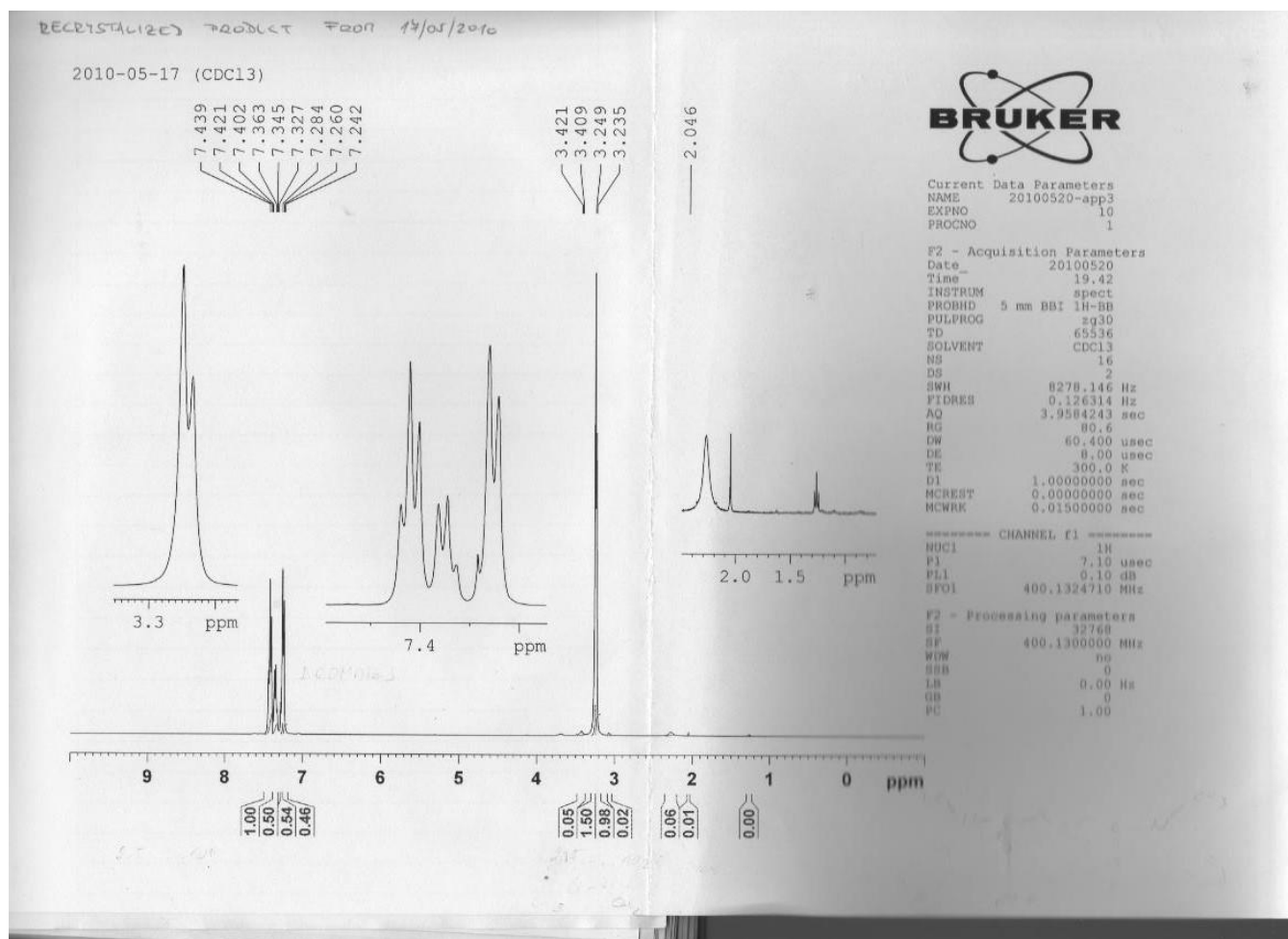
Nota: s, singuleto; d, dubleto; t, tripleto; m, multipeto.

5.3 – ^{13}C -RMN – em CDCl_3



Dados de ^{13}C -RMN para DMDPHTDGA	
Desvios químicos (ppm) em CDCl_3	
Valores esperados	Valores obtidos
33.83; $-\text{CH}_2\text{-S}$	33.83
37.63; $-\text{CH}_3\text{-N}$	37.64
127.41 – 129.86; $=\text{CH-}$ anel aromático	127.43 – 129.88
143.51; $-\text{CH-N}$	143.53
169.17; C=O	169.18
Pico de CDCl_3 ^[30] : 76.78 – 77.42	Pico de CDCl_3 ^[30] : 76.74 – 77.37

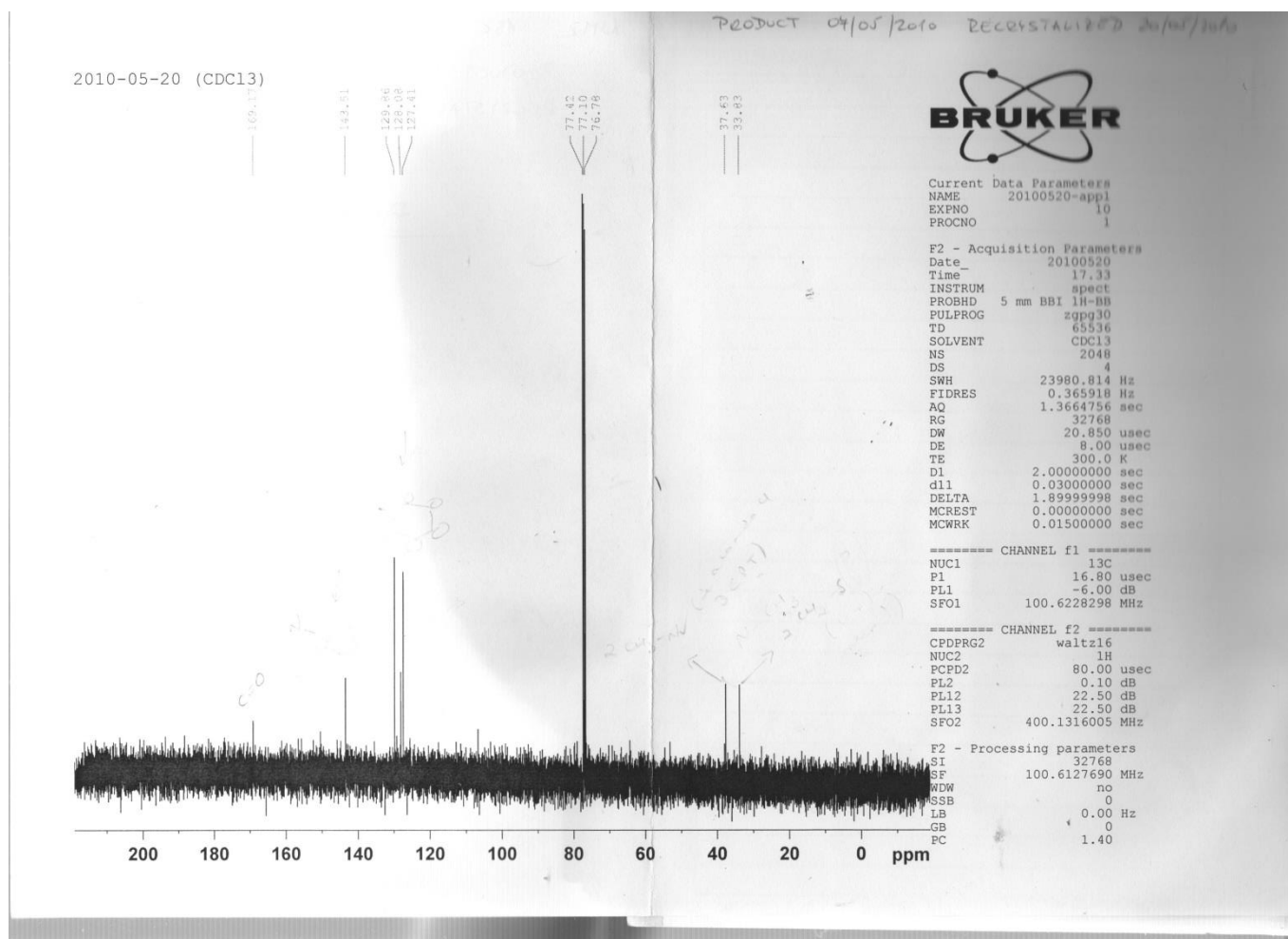
5.4 – ^1H -RMN de referência – em CDCl_3



Dados de ^1H -RMN para DMDPHTDGA de referência
Desvios Químicos (ppm) em CDCl_3
3.23 – 3.42 grupos CH_2 e N-CH_3 ; m
7.33 – 7.44 ($=\text{CH-}$ anel aromático); m
Pico sobreposto de CHCl_3 em CDCl_3 ^[30] : 7.26

Nota: s, singuleto; d, dubleto; t, tripleto; m, multipeto.

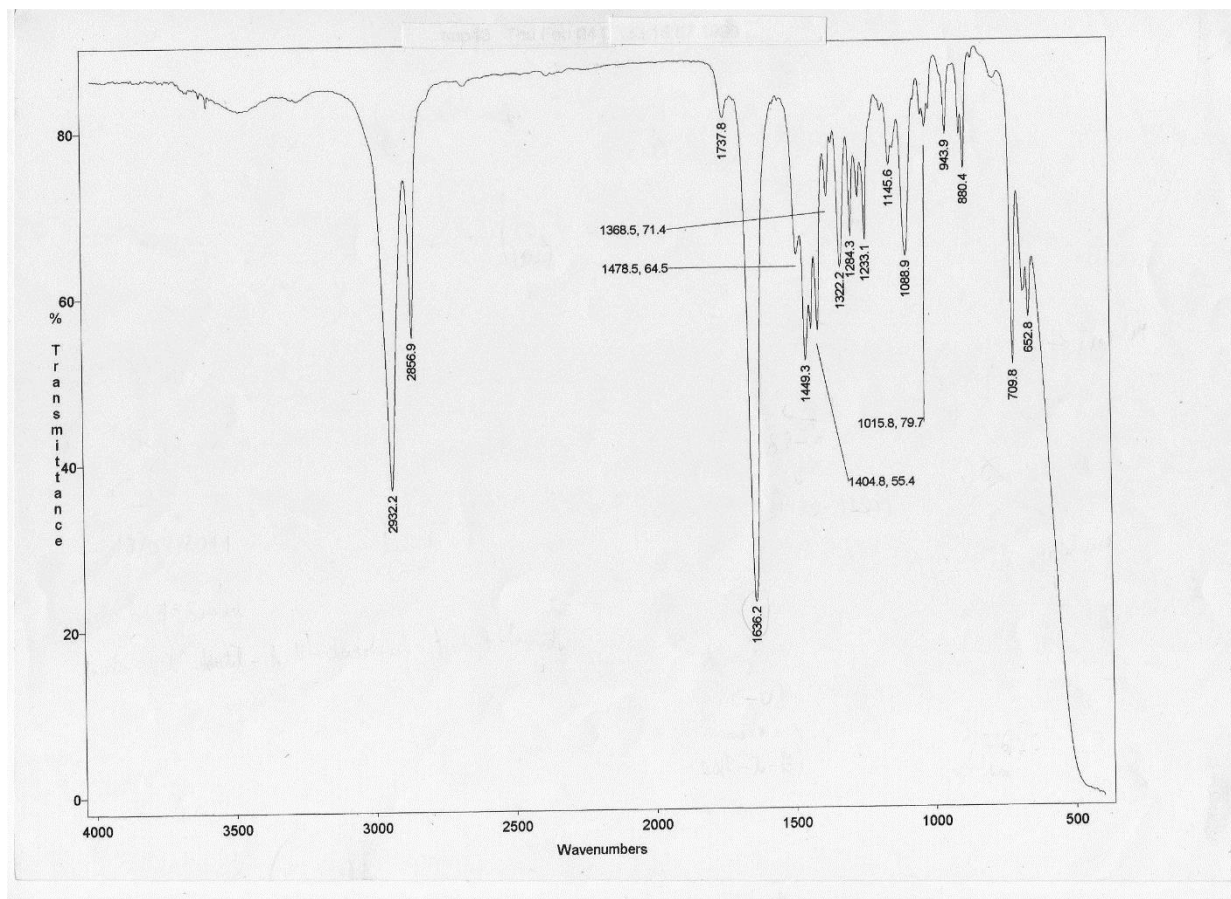
5.5 – ^{13}C -RMN de referência – em CDCl_3



Dados de ^{13}C -RMN para DMDPHTDGA de referência
Desvios Químicos (ppm) em CDCl_3
33.83; $-\text{CH}_2\text{-S}$
37.63; $-\text{CH}_3\text{-N}$
127.41 – 129.86; $=\text{CH-}$ anel aromático
143.51; $-\text{CH-N}$
169.17; C=O
76.78 – 77.42; CDCl_3

6. DMDCHTDGA

6.1 – FTIR

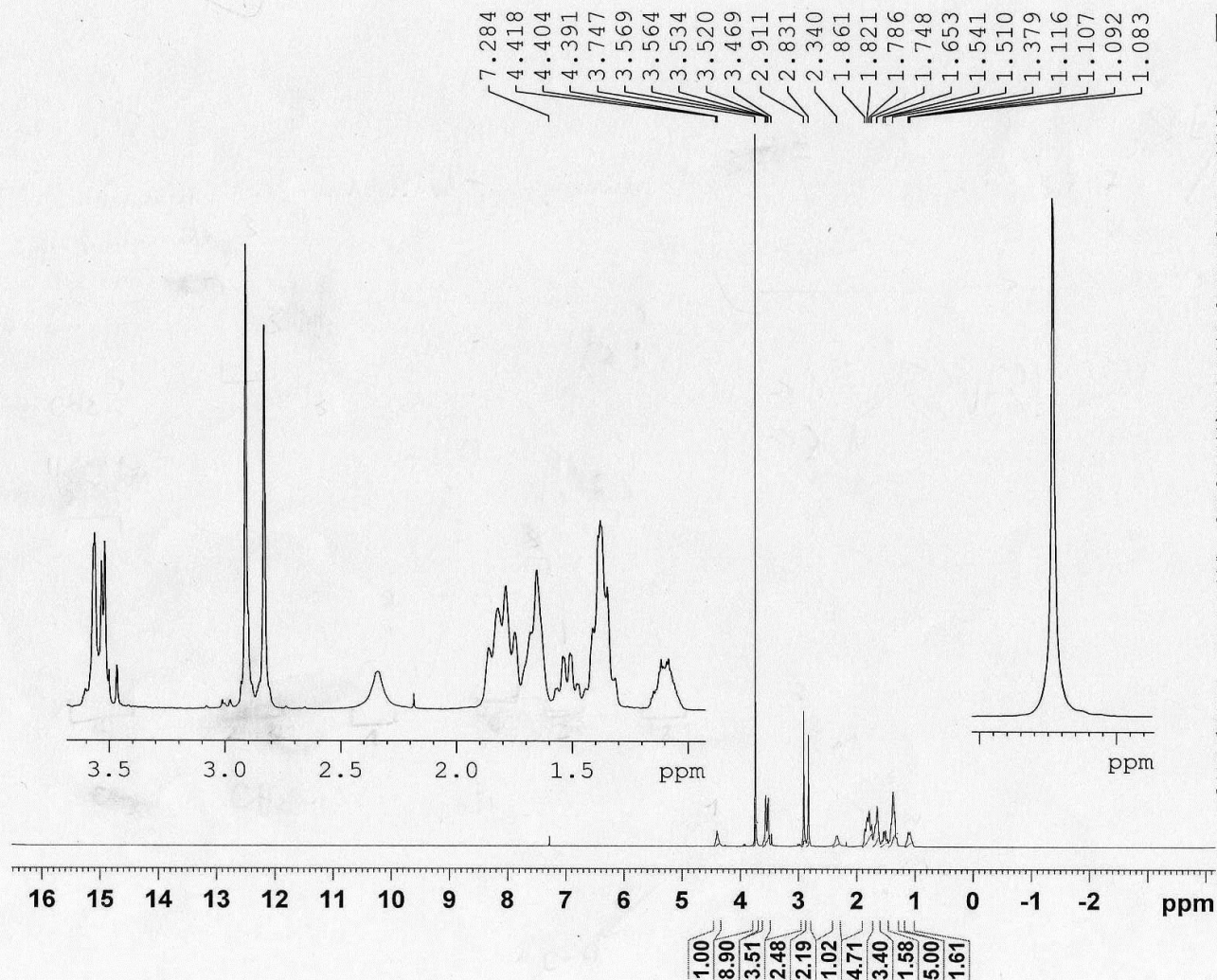


Bandas atribuídas:

Banda / cm ⁻¹	Atribuição	Observações
2932.2 e 2856.9	$\nu_{(C-H)}$ de alcanos	-
1737.8	C=O de éster	Impureza/contaminação
1636.2	$\nu_{(C=O)}$ de amida	-
1449.6	$\delta_{(CH_3)}$	-
1404.6	$\delta_{(CH_2)}$	-
709.4	$\nu(-CH_2-S)$ função tioéter	-

6.2 – Espectro de ^1H -RMN – síntese em 1,2-DCE – em CDCl_3

CDCl_3



Current Data Parameters
 NAME 16052011
 EXPNO 10
 PROCNO 1

F2 - Acquisition Parameters
 Date_ 20110516
 Time 18.32
 INSTRUM spect
 PROBHD 5 mm QNP 1H/13
 PULPROG zg30
 TD 65536
 SOLVENT CDCl_3
 NS 16
 DS 2
 SWH 8278.146 Hz
 FIDRES 0.126314 Hz
 AQ 3.9584243 sec
 RG 128
 DW 60.400 usec
 DE 8.00 usec
 TE 293.9 K
 D1 2.00000000 sec
 TD0 1

===== CHANNEL f1 =====
 NUC1 1H
 P1 9.60 usec
 PL1 -3.30 dB
 PL1W 21.48127174 W
 SFO1 400.1324710 MHz

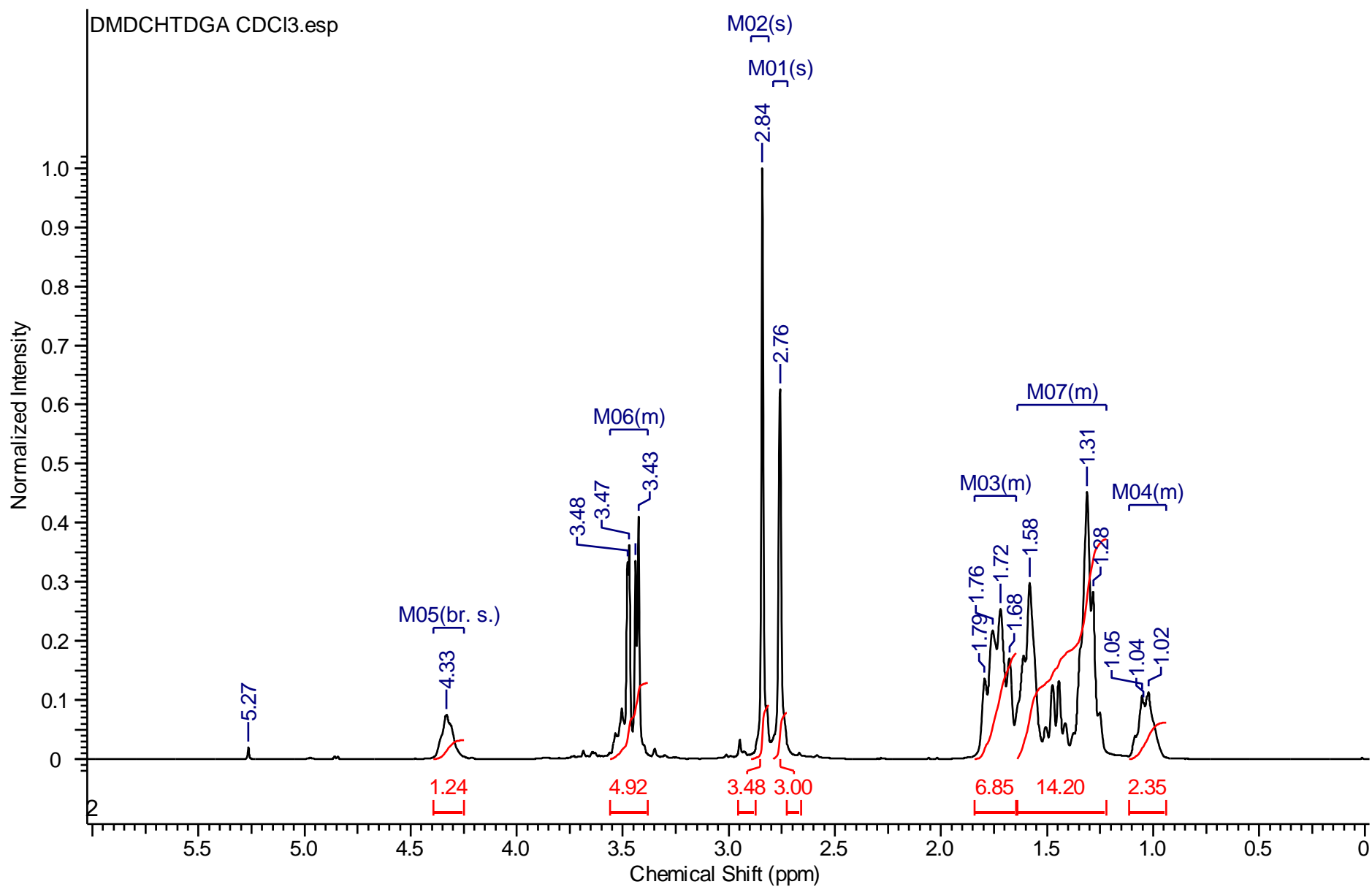
F2 - Processing parameters
 SI 32768
 SF 400.1300000 MHz
 WDW EM
 SSB 0
 LB 0.30 Hz
 GB 0
 PC 1.00

6.3 – Tabela de sinais de ^1H -RMN – síntese em 1,2-DCE – em CDCl_3

Dados de ^1H -NMR para DMDCHTDGA	
Desvios químicos (ppm) em CDCl_3	
Valores esperados	Valores obtidos
1.09 – 1.86; $-\text{CH}_2-$ ciclohexilo	1.083 – 1.861; 20H, m
-	2.340; 1H, m (impureza)
2.83 e 2.90; $\text{N}-\text{CH}_3$	2.831 e 2.911; 6H, 2s
3.47 – 3.57; $-\text{S}-\text{CH}_2-$	3.469 – 3.569; 4H
4.40	4.404 – 4.418;
1,2-dicloroetano $\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$ ^[30] : 3.74	1,2-dicloroetano $\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$ ^[30] : 3.747
Pico de CHCl_3 em CDCl_3 ^[30] : 7.28	Pico de CHCl_3 em CDCl_3 ^[30] : 7.284

Nota: s, singuleto; d, dubleto; t, tripleto; m, multiplete.

6.4 – Espectro de ^1H -RMN – 2ª síntese em DCM – em CDCl_3

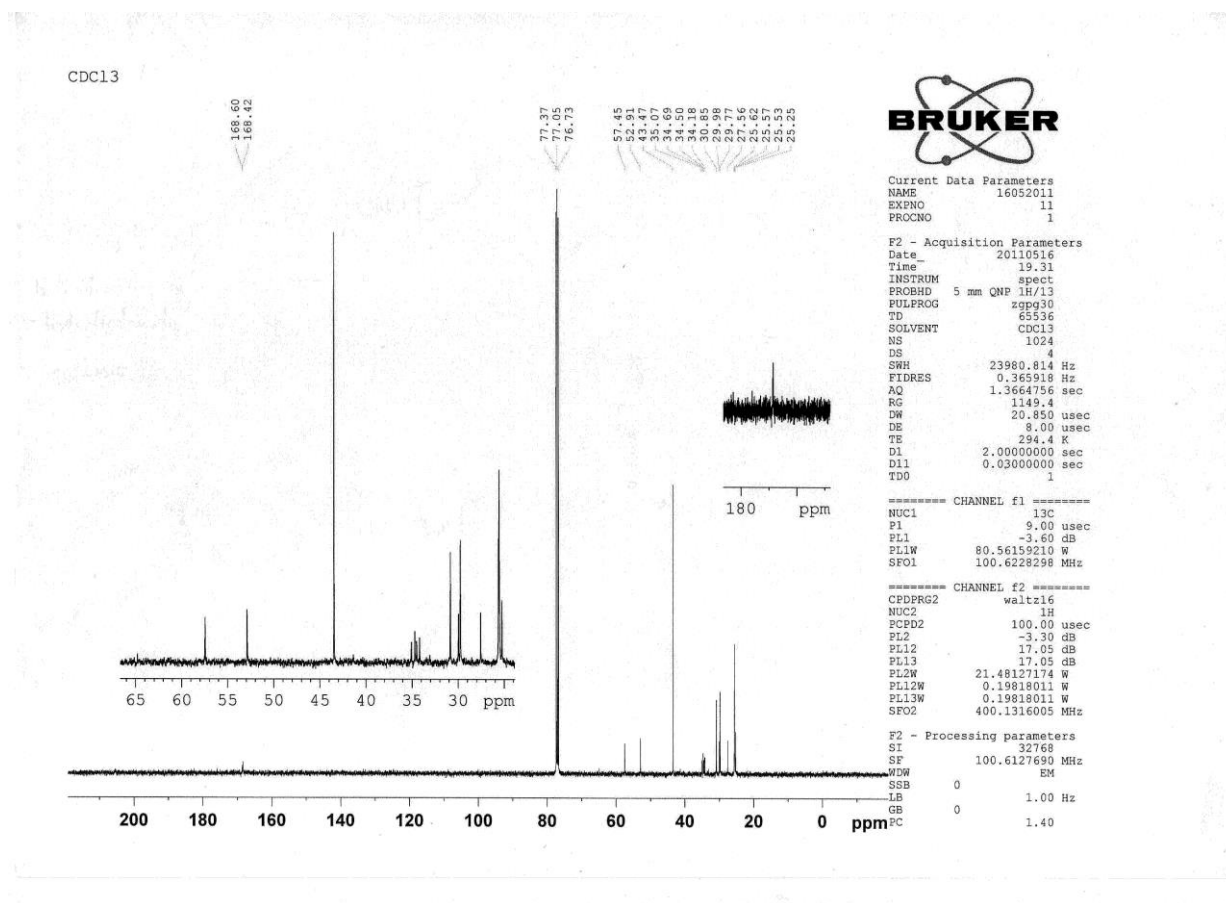


6.5 – Tabela de sinais de ^1H -RMN – 2ª síntese em DCM – em CDCl_3

Dados de ^1H -NMR para DMDCHTDGA	
Desvios químicos (ppm) em CDCl_3	
Valores esperados (ver anexo 6.8)	Valores obtidos
1.09 – 1.86; N- C -H e - CH ₂ - ciclohexilo	1.02 – 1.79; ~22H, m
2.83 e 2.90; N- CH ₃	2.76 e 2.84; ~6H, 2s
3.47 – 3.57; - S-CH ₂ -	3.47 – 3.48; ~4H, m
4.40;	4.33; 1H, s
1,2-dicloroetano $\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$ ^[30] : 3.74	diclorometano CH_2Cl_2 ^[30] : 5.27
Pico de CHCl_3 em CDCl_3 ^[30] : 7.28	-

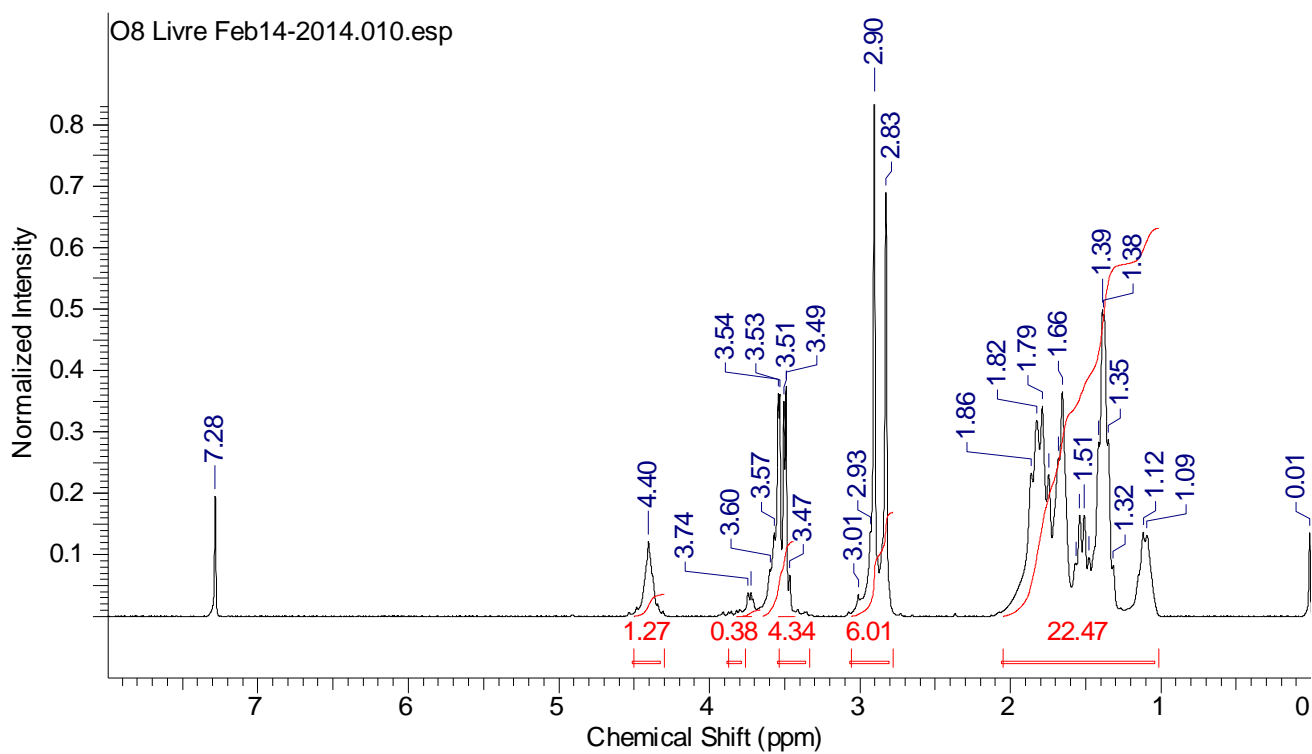
Nota: s, singuleto; d, dubleto; t, tripleto; m, multiplete.

6.6 – ^{13}C -RMN – síntese em 1,2-DCE – em CDCl_3



Dados de ^{13}C -RMN para DMDCHTDGA	
Desvios químicos (ppm) em CDCl_3	
Valores esperados	Valores obtidos
25.27 – 30.89; $-\text{CH}_2$ - ciclohexilo	25.25 – 30.85
34.73 – 35.79; $-\text{S}-\text{CH}_2$ -	34.18 – 35.07
52.80; $\text{N}-\text{CH}_3$	52.91
57.41; $\text{N}-\text{CH}$ - ciclohexilo	57.45
168.21 – 168.44; $\text{C}=\text{O}$	168.42 e 168.60
-	Resíduo de 1,2-dicloroetano $\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$ ^[30] : 43.47
76.72 – 77.35; Pico de CDCl_3 ^[30]	Pico de CDCl_3 ^[30] : 76.73 – 77.37

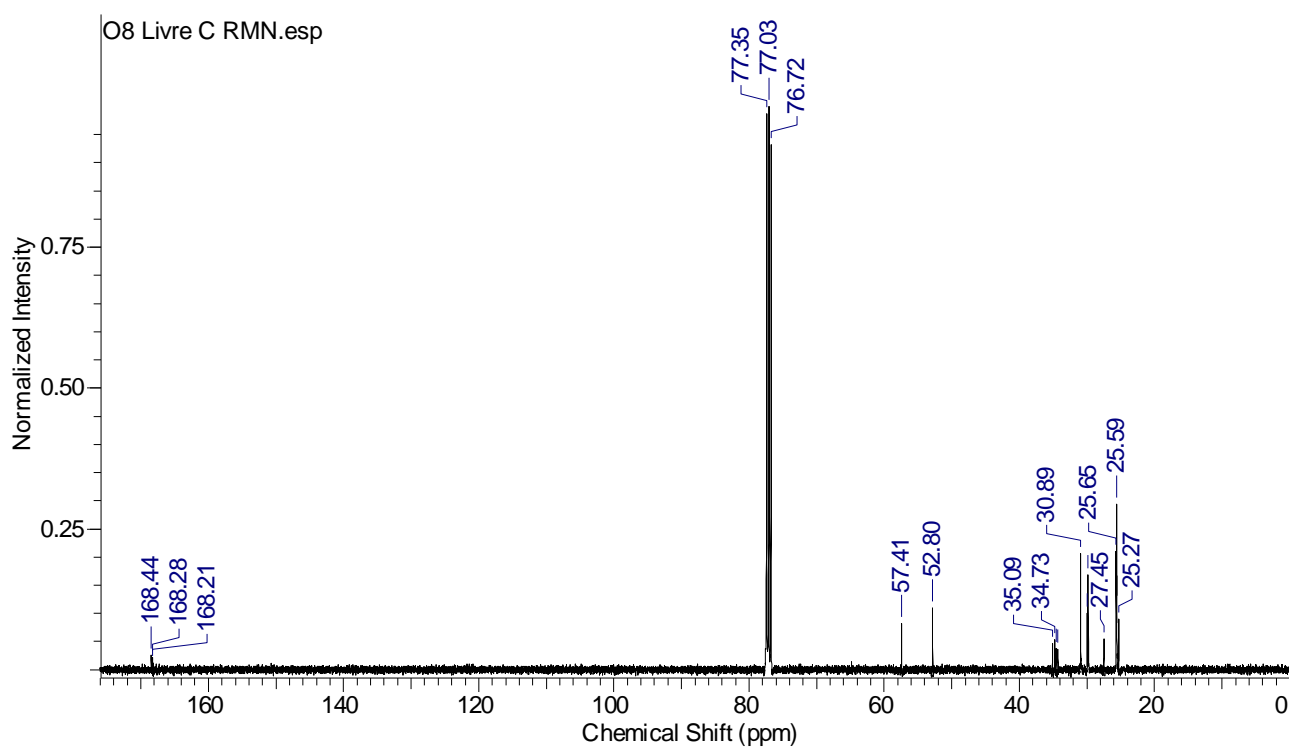
6.7 – ^1H -RMN de referência – síntese em 1,2-DCE – em CDCl_3



Dados de ^1H -NMR para DMDCHTDGA
Desvios químicos (ppm) em CDCl_3
1.09 – 1.86 $-\text{CH}_2-$ ciclohexilo; 22H, m
2.83 e 2.90 N- CH_3 ; 6H, 2s
3.47 – 3.57; $-\text{S}-\text{CH}_2-$
4.40;
1,2-dicloroetano $\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$ ^[30] : 3.74
Pico de CHCl_3 em CDCl_3 ^[30] : 7.28

Nota: s, singuleto; d, dubleto; t, tripleto; m, multipeto.

6.8 – ^{13}C -RMN de referência – síntese em 1,2-DCE – em CDCl_3



Dados de ^{13}C -RMN para DMDCHTDGA
Desvios químicos (ppm) em CDCl_3
25.27 – 30.89; $-\text{CH}_2-$ ciclohexilo
34.73 – 35.79; $-\text{S}-\text{CH}_2-$
52.80; $\text{N}-\text{CH}_3$
57.41; $\text{N}-\text{CH}-$ ciclohexilo
168.21 – 168.44; $\text{C}=\text{O}$
76.72 – 77.35; CDCl_3